(11) Publication number:

2001-335940

(43) Date of publication of application: 07.12.2001

(51) Int. CI.

C23C 16/448 C23C 16/455 H01L 21/285 H01L 21/31

(21) Application number: 2001-065754

(71) Applicant: APPLIED MATERIALS INC

(22) Date of filing:

01, 02, 2001

(72) Inventor: SCHMITT JOHN VINCENT

LI SHIH-HUNG

MARCADAL CHRISTOPHE

CHANG ANZHONG

CHEN LING

(30) Priority

Priority number : 2000 495551

Priority date: 01.02.2000

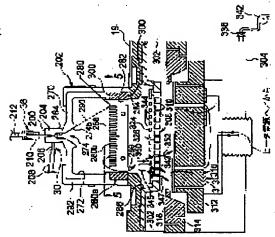
Priority country: US

#### (54) METHOD AND SYSTEM FOR VAPOR-DEPOSITION SUBSTRATE TREATMENT SYSTEM

#### (57) Abstract:

has a deposition chamber and an evaporator connected to the chamber for performing chemical vapor deposition. SOLUTION: The evaporator has, on one side, a relatively short passage for mixing which is used for mixing carrier gas with a liquid precursor. A fine aerosol-like dispersoid of the liquid precursor is generated in the passage for mixing, and this dispersoid is vaporized by means of a hot plate.

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a deposition system which



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

# BEST AVAILABLE COPY

삐어지 리/스

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12)公開特許公報 (A)

# (11)特許出願公開番号 特開2001-335940

(P2001-335940A) (43)公開日 平成13年12月7日(2001.12.7)

(51) Int. C	l. <sup>7</sup>	識別記号	FΙ			テーマコート・	(参考)
C23C 16/448			C23C	16/448			
	16/455			16/455			
H01L	21/285		H01L	21/285	C		
	21/31			21/31	В		

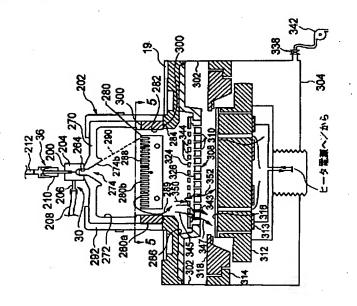
	審查	請求 未請求 請	     
(21)出願番号	特願2001-65754(P2001-65754)	(71)出願人	500022096 アプライド マテリアルズ インコーポレ
(22)出願日	平成13年2月1日(2001.2.1)		イテッド アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9505
(31)優先権主張番号	09/495551		2 サンタ クララ ピーオーボックス 4
(32)優先日	平成12年2月1日(2000.2.1)		50エイ
(33)優先権主張国	米国(US)	(72)発明者	ジョン ヴィンセント シュミット アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9408 7 サニーヴェイル イースト ホームス
		(74)代理人	テッド ロード 1051 100059959 弁理士 中村 稔 (外9名)
			最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】基板処理システムにおける材料蒸着方法及び装置

#### (57)【要約】

【課題】 堆積チャンバ及び上記チャンバに結合されている蒸発器を備え、化学蒸着を遂行するための堆積システムを提供する。

【解決手段】 1つの面において、蒸発器は、キャリヤーガスと液体前駆体とを混合するための比較的短い混合用通路を有している。混合用通路は、液体前駆体の細かいエアロゾル状の分散体を発生し、この分散体はホットプレートによって気化される。



1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 キャリヤーガス源及び液体先駆物質源と 共に使用して化学蒸着を遂行するための装置であって、 蓋を有する堆積チャンバと、

上記蓋によって担持され、出口及び入口を有する空洞を 限定しているボディを含む蒸発器と、を備え、

上記出口は上記入口より大きく、上記ボディは、上記入 口に結合されていて幅W及び長さしを有し且つキャリヤ 一ガス及び液体先駆物質の混合された流れを上記空洞入 ロへ運ぶための第1の通路を更に限定し、上記空洞入口 10 への上記第1の通路の上記長さLと上記幅Wとの比は2 0:1を越えることはなく、上記液体先駆物質は上記空 洞により膨張する上記キャリヤーガスによって分散され る、ことを特徴とする装置。

【請求項2】 上記第1の通路の上記長さしと上記幅W との比は、少なくとも2:1であることを特徴とする請 求項1に記載の装置。

【請求項3】 上記第1の通路の長さは、100ミルより 短いことを特徴とする請求項1に記載の装置。

【請求項4】 とを特徴とする請求項1に記載の装置。

上記空洞入口は、陥凹していることを特 【請求項5】 徴とする請求項1に記載の装置。

【請求項6】 上記ボディは液体先駆物質の流れを運ぶ ための第2の通路と、上記第2の通路内に配置されてい るバルブとを更に備え、上記バルブは開いた位置と閉じ た位置とを有し、上記開いた位置にある時には上記第2 の通路からの上記液体先駆物質の流れを上記第1の通路 へ通過可能にすることを特徴とする請求項1に記載の装

【請求項7】 上記第1の通路はキャリヤーガス入口 と、上記第1の通路長しだけ上記空洞入口から離間して いる液体先駆物質入口とを有し、上記ボディは、上記第 1の通路の液体先駆物質入口に結合され且つ液体先駆物 質の流れを運ぶための第2の通路と、上記第1の通路の キャリヤーガス入口に結合され且つキャリヤーガスの流 れを上記第1の通路へ運ぶための第3の通路とを更に備 え、上記第1の通路は上記液体先駆物質及び上記キャリ ヤーガスの両者の混合流を上記長さしを通して上記空洞 入口まで運ぶことを特徴とする請求項1に記載の装置。

【請求項8】 上記チャンバは、気化した材料を分配す るためのシャワーヘッドと、上記シャワーヘッドと上記 空洞出口との間に配置され且つ上記分散された液体先駆 物質が上記シャワーヘッドによって分配される前に上記 分散された液体先駆物質を気化した材料に気化させるた めのホットプレートとを有していることを特徴とする請 求項1に記載の装置。

【請求項9】 上記第3の通路から上記第1の通路を通 るキャリヤーガスの流れが、上記第2の通路からの液体 先駆物質の流れと上記第1の通路内を流れる上記キャリ 50

ヤーガスとを混合させるように上記第2の通路と上記第 1の通路とが結合されていることを特徴とする請求項7 に記載の装置。

上記第2の通路は、上記第1の通路に 【請求項10】 直交して結合されていることを特徴とする請求項9に記 載の装置。

【請求項11】 上記第1の通路は第1の流れ断面積を 有し、上記第2の通路は上記第1の流れ断面積より小さ い第2の流れ断面積を有していることを特徴とする請求 項7に記載の装置。

上記第1の通路は第1の流れ断面積を 【請求項12】 有し、上記第3の通路は上記第1の流れ断面積より大き い第3の流れ断面積を有していることを特徴とする請求 項7に記載の装置。

【請求項13】 上記バルブは、ゼロデッドボリューム バルブであることを特徴とする請求項6に記載の装置。

【請求項14】 上記第2の通路は、上記バルブが上記 閉じた位置にある時に上記パルプと上記第1の通路との 間にデッドレッグ部分を限定し、上記デッドレッグ部分 上記第1の通路は、30ミルより小さいこ 20 は0.1ccまたはそれ以下の容積を有していることを特 徴とする請求項6に記載の装置。

> 【請求項15】 上記デッドレッグ部分は0.001 c c ま たはそれ以下の容積を有していることを特徴とする請求 項14に記載の装置。

> 【請求項16】 上記空洞は、上記入口から上記出口ま で単調に増加する流れ断面積を有していることを特徴と する請求項1に記載の装置。

【請求項17】 上記ボディは、上記空洞の半球形に形 作られた部分を限定するように位置決めされている半球 30 形に形作られた壁を有していることを特徴とする請求項 1に記載の装置。

【請求項18】 上記ボディは、上記空洞の円筒形に形 作られた部分を限定するように位置決めされている円筒 形に形作られた壁を有していることを特徴とする請求項 1に記載の装置。

【請求項19】 上記ボディは、上記空洞の円錐台形に 形作られた部分を限定するように位置決めされている円 錐台形に形作られた壁を有していることを特徴とする請 求項1に記載の装置。

【請求項20】 上記空洞は、ノズル形状であることを 40 特徴とする請求項16に記載の装置。

【請求項21】 上記ホットプレートは、上記空洞出口 と対面し、且つ複数の溝を限定している表面を有してい ることを特徴とする請求項8に記載の装置。

上記ホットプレートの上記溝は、同心 【請求項22】 であることを特徴とする請求項21に記載の装置。

上記ホットプレートの上記溝は、1/16 【請求項23】 乃至1/8インチの範囲内の幅を有していることを特徴と する請求項21に記載の装置。

【請求項24】 上記ホットプレートの上記溝は、1/4 乃至1/2インチの範囲内の深さを有していることを特徴 とする請求項21に記載の装置。

【請求項25】 キャリヤーガス源、液体先駆物質源、 及び化学蒸着を遂行する堆積チャンパと共に使用するた めの蒸発器であって、

出口及び入口を有する空洞を限定しているボディを備 え、上記ポディは、上記空洞入口に結合され且つキャリ ヤーガス及び液体先駆物質の流れを上記空洞入口へ運ぶ ための第1の通路を更に限定し、上記第1の通路は液体 入口を有し且つ幅W及び上記液体入口と上記空洞入口と の間の長さLとを限定し、上記ボディは、上記第1の通 路の液体入口に結合され且つ液体先駆物質の流れを上記 第1の通路へ運ぶための第2の通路と、上記第1の通路 に結合され且つキャリヤーガスの流れを上記第1の通路 へ運ぶための第3の通路とを更に限定し、上記液体先駆 物質の流れ及び上記キャリヤーガスの流れは上記液体入 口と上記空洞入口との間の上記第1の通路において混合 され、上記液体入口と上記空洞入口との間の上記第1の 通路の上記長さLと上記幅Wとの比は20:1を越えるこ とはなく、上記空洞は、上記キャリヤーガスが上記空洞 20 により膨張して上記液体先駆物質を分散させることがで きるような形状である、ことを特徴とする蒸発器。

【請求項26】 上記第1の通路の上記長さLと上記幅 Wとの比は、少なくとも2:1であることを特徴とする 請求項25に記載の蒸発器。

【請求項27】 上記第1の通路の長さは、100ミルより短いことを特徴とする請求項25に記載の蒸発器。

【請求項28】 上記第1の通路は、30ミルより小さい ことを特徴とする請求項25に記載の蒸発器。

【請求項29】 上記空洞入口は、陥凹していることを 30 特徴とする請求項25に記載の蒸発器。

【請求項30】 上記ボディは、上記第2の通路内に配置されているバルブを更に備え、上記バルブは開いた位置と閉じた位置とを有し、上記開いた位置にある時には上記第2の通路からの上記液体先駆物質の流れを上記第1の通路へ通過可能にすることを特徴とする請求項25に記載の蒸発器。

【請求項31】 上記バルブは、ゼロデッドボリューム バルブであることを特徴とする請求項30に記載の蒸発 器。

【請求項32】 上記第2の通路は、上記バルブが上記 閉じた位置にある時に上記バルブと上記第1の通路との 間にデッドレッグ部分を限定し、上記デッドレッグ部分 は0.1 c c またはそれ以下の容積を有していることを特 徴とする請求項30に記載の蒸発器。

【請求項33】 上記デッドレッグ部分は0.001ccまたはそれ以下の容積を有していることを特徴とする請求項32に記載の蒸発器。

【請求項34】 上記空洞出口と対面し、且つ上記分散 された液体先駆物質を気化した材料へ気化させるための 50

ホットプレートを更に備えていることを特徴とする請求 項25に記載の蒸発器。

【請求項35】 上記第3の通路から上記第1の通路を通るキャリヤーガスの流れが、上記第2の通路からの液体先駆物質の流れと上記第1の通路内を流れる上記キャリヤーガスとを混合させるように、上記第2の通路が上記第1の通路に結合されていることを特徴とする請求項25に記載の蒸発器。

【請求項36】 上記第1の通路は第1の流れ断面積を 0 有し、上記第2の通路は上記第1の流れ断面積より小さ い第2の流れ断面積を有していることを特徴とする請求 項25に記載の蒸発器。

【請求項37】 上記第1の通路は第1の流れ断面積を有し、上記第3の通路は上記第1の流れ断面積より大きい第3の流れ断面積を有していることを特徴とする請求項25に記載の蒸発器。

【請求項38】 上記空洞は、上記空洞入口から上記空 洞出口まで単調に増加する流れ断面積を有していること を特徴とする請求項25に記載の蒸発器。

【請求項39】 上記ホットプレートは、上記空洞出口と対面し且つ複数の溝を限定している表面を有している ことを特徴とする請求項34に記載の蒸発器。

【請求項40】 上記ホットプレートの上記溝は、同心であることを特徴とする請求項39に記載の蒸発器。

【請求項41】 上記ホットプレートの上記溝は、1/16 乃至1/8インチの範囲内の幅を有していることを特徴と する請求項39に記載の蒸発器。

【請求項42】 上記ホットプレートの上記溝は、1/4 乃至1/2インチの範囲内の深さを有していることを特徴 とする請求項39に記載の蒸発器。

【請求項43】 キャリヤーガス源及び液体先駆物質源 と共に使用して化学蒸着を遂行するための装置であっ て

蓋を有する堆積チャンパと、

40

上記蓋によって担持されている蒸発器と、を備え、 上記蒸発器は、出口及び陥凹している入口を有するノズ ル状の空洞を限定しているアルミニウムボディを備え、 上記出口は上記入口より大きく、上記空洞出口は1/4イ ンチを越える幅を有し、上記ボディは、上記入口に結合 され且つ幅W及び長さLを有していてキャリヤーガス及 び液体先駆物質の混合された流れを上記空洞入口まで運 ぶための第1の通路を更に限定し、上記第1の通路の上 記長さは100ミルより短く、上記第1の通路の上記幅は3 0ミルより小さく、上記第1の通路の上記空洞入口まで の上記長さしと上記幅Wとの比は2:1乃至20:1の範 囲内にあり、上記第1の通路はキャリヤーガス入口と、 上記第1の通路長しだけ上記空洞入口から離間している 液体先駆物質入口とを有し、上記ボディは、上記第1の 通路の液体先駆物質入口に結合され且つ液体先駆物質の 流れを運ぶための第2の通路と、上記第1の通路のキャ

リヤーガス入口に結合され且つキャリヤーガスの流れを上記第1の通路へ運ぶための第3の通路とを更に備え、上記第1の通路は上記液体先駆物質及び上記キャリヤーガスの両者の混合流を上記長さしを通して上記空洞入口まで運び、上記液体先駆物質は上記空洞により膨張する上記キャリヤーガスによって分散され、上記蒸発器は上記第2の通路内に配置されているバルブを更に備え、上記バルブは開いた位置と閉じた位置とを有し、上記開いた位置にある時には上記第2の通路からの上記液体先駆物質の流れを上記第1の通路へ通過可能にし、上記第2 10の通路は上記バルブが上記閉じた位置にある時に上記バルブと上記第1の通路との間にデッドレッグ部分を限定し、上記デッドレッグ部分は0.1ccまたはそれ以下の容積を有し、

上記チャンバは、気化した材料を分配するためのシャワーへッドを有し、上記蒸発器は、上記シャワーへッドと上記空洞出口との間に配置され且つ上記分散された液体 先駆物質が上記シャワーへッドによって分配される前に上記分散された液体 先駆物質を気化した材料へ気化させるためのアルミニウム製のホットプレートを更に有し、上記ホットプレートは上記空洞出口と対面し且つ複数の同心の溝を限定している表面を有している、ことを特徴とする装置。

【請求項44】 化学蒸着を遂行するための方法であって、

化学蒸着チャンパの蓋によって担持されている蒸発器のボディの空洞入口までの第1の混合用通路内においてキャリヤーガスの流れと液体先駆物質とを混合させるステップを含み、上記第1の混合用通路の長さ対幅の比は20:1を越えることはなく、

上記空洞入口から上記ボディ内の空洞出口まで流れる上記キャリヤーガスと液体先駆物質との混合された流れを膨張させるステップを更に含み、上記空洞出口は上記入口より大きく、それによって上記液体先駆物質は上記空洞によって膨張される上記キャリヤーガスによって分散され、

上記分散された液体先駆物質を気化させて蒸気を発生させ、上記蒸気を上記堆積チャンパ内の基板上に堆積させるステップを更に含む、ことを特徴とする方法。

【請求項45】 化学蒸着に使用するための液体を気化 40 させる方法であって、

ボディの空洞入口までの第1の混合用通路内においてキャリヤーガスの流れと液体銅化合物先駆物質とを混合させるステップを含み、上記第1の混合用通路の長さ対幅の比は20:1を越えることはなく、

上記空洞入口から上記ボディ内の空洞出口まで流れる上記キャリヤーガスと液体先駆物質との混合された流れを膨張させるステップを更に含み、上記空洞出口は上記入口より大きく、それによって上記液体先駆物質は上記空洞によって膨張される上記キャリヤーガスによって分散 50

され、

上記分散された液体先駆物質を気化させて蒸気を発生させるステップを更に含む、ことを特徴とする方法。

【請求項46】 上記蒸気の発生が完了した時にバルブ を閉じ、上記第1の通路への上記液体先駆物質の流れを 終了させるステップと、

上記閉じたバルブと上記第1の通路との間のデッドレッ グ通路をパージするステップと、を更に含み、

上記バルブは、上記デッドレッグが0.1ccまたはそれ 以下の容積を有するように上記第1の通路に十分に近接して離間している、

ことを特徴とする請求項45に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、集積回路の製造の分野に関する。特定的には、本発明は、堆積処理システムにおいて材料を蒸着させるための改善された方法及び 装置に関する。

[0002]

【従来の技術】現在、プラグ及びバイアのような相互接 20 続のためにアルミニウムが集積回路内に広く使用されて いる。しかしながら、デバイスの密度が高くなり、動作 周波数が高くなり、そしてダイスサイズが大きくなるに つれて、アルミニウムよりも低い固有抵抗を有する金属 を相互接続構造内に使用することが要望されている。銅 を堆積させるための、電気めっき、化学蒸着( "CV D")、及び物理蒸着("PVD")を含む技術が十分 に確立されている。CVDプロセスは、より順応的な堆 積層を得ることができることが多いので、望ましいプロ セスである。例えば銅の化学蒸着は、Cu(hfac)しなる 化学式を有するCupraselect (登録商標) として知られ る液体銅化合物先駆物質を使用することによって達成す ることができる。Cupraselectは、カリフォルニア州カ ールスパッドのSchumacherの登録商標である。Cuprasel ectは (hfac) のような堆積制御化合物、及び熱安定化 化合物(L)に結合された銅(Cu)からなっている。 (hfac) はヘキサフルオロアセチルアセトナートを表

し、(L)はトリメチルビニルシラン("TMVS")のようなリガンドをベースとする化合物を表している。
[0003] Cu(hfac) Lを使用する銅のCVD中に、この先駆物質は気化(蒸発)し、ウェーハが配置されている堆積チャンバ内へ流入する。チャンバ内において、先駆物質はウェーハの表面における熱エネルギで浸出される。所望の温度において、以下の反応が発生するものと考えられる。2 Cu(hfac) L Cu+Cu(hfac),+2 L (式1)生じた銅(Cu)が、ウ

ェーハの上面に堆積する。反応の副産物(即ち Cu(hfa c),及び(2 L))は、ウェーハ処理中に典型的に真空に維持されるチャンパからパージすることができる。

【0004】CVDにCupraselectを使用することに伴

う1つの問題は、材料を、その液体貯蔵アンプルからCVDが行われる処理チャンバまで送給する際に発生し得る。典型的には、液体Cupraselectを先ず気化させ、アンプルと処理チャンバとの間のアルゴン、ヘリウム、その他のガス(通常は、不活性ガス)のようなキャリヤーガスと混合させる。送給システム内には複数の蒸発器が組込まれており、典型的には、動作は2つの環境状態

(温度または圧力)の一方を変化させることによって遂行される。多くの蒸発器は、先駆物質の温度を上昇させて所望の状態変化を確立する。不幸にも、温度を高くし過ぎると先駆物質が分解し、それ以後にアンプルと処理チャンバとの間の移送ラインにめっき(堆積)を生じさせる可能性がある。公知の蒸発器の1つの例は、先駆物質を気化させるために使用されるオランダのBronkhurst製GEM蒸発器である。不幸にもこれらのデバイスは、僅か約50-1500gのCupraselectを気化させただけで詰まってしまう。これらの詰まりは堆積レートを変化させ得る。多くのウェーハ製造応用の場合には、気化レートがウェーハ毎に再現可能であることが好ましい。

【0005】気化の後、Cupraselectは適切なキャリヤ ーガスと共に処理チャンバ内へ頻繁にポンプされる。こ のポンピング動作は、髙濃度のTMVSをCupraselect から引き出し、アンプル、送給システム、及び処理チャ ンバの間の移送ライン内に安定性の低い頻及び(hfac) を残す。これらの条件の下では、いろいろな位置に望ま しくないめっきまたは堆積が発生する恐れもある。例え ば、蒸発器、弁、処理チャンパのシャワーヘッドのオリ フィス等々の付近にめっきが発生する可能性がある。め っきは、これらのシステム成分の寸法を変化させ、チャ ンバ及び得られる堆積層の性能を劣化させる恐れがあ る。更に、堆積プロセス中にめっきが望ましくなく剥落 し、被処理ウェーハを欠陥にしたり、または使用できな くしてしまう可能性がある。処理チャンパを交換する、 または清浄にするために処理チャンバに対して実行され る保守サイクルが、ウェーハのスループットを低下させ るようになる。

【0006】1998年7月21日付コペンディング米国特許出願第09/120,004号(ドケットNo.2460)に開示されているように、再現可能な堆積状態を得るためには、送給システム内のいろいろな点に堆積が発生する可能性を低40下させるために、及び処理チャンパのパージングの時間及び費用を減少させるために、処理チャンバにできる限り近接した場所において先駆物質蒸気を発生させることが望ましいことが多い。上記特許出願では、蒸発器は処理チャンパの蓋の上に直接配置されており、先駆物質を送給するために使用される成分を短縮し、詰まりの機会を減少させ、そして必要になった時のシステムのパージングを容易にしている。

[0007]

【発明の概要】本発明の一面においては、堆積プロセス 50 の銅化合物先駆物質も使用可能である。

システムにおいて堆積材料を気化させる改善された方法及び装置が提供される。例えば、図示実施の形態においては、蒸発器は、出口及び陥凹した入口を有する空洞を限定するボディを含み、空洞出口は陥凹した空洞入口よりも大きくしてある。蒸発器ボディは、入口に結合され且つキャリヤーガスと液体先駆物質との混合流を空洞入口まで運ぶための第1の通路を更に限定している。通路は、小さい液体先駆物質の粒子を形成させ、液体先駆物質が大きい滴に再結合するのを禁止するように比較的短い長さと小さい幅とを有している。空洞は、キャリヤーガスと液体先駆物質との混合流が空洞入口から空洞出すで流れる際に膨張させることができるような形状である。その結果、液体先駆物質はキャリヤーガスによって分散され、空洞全体に広がる。

【0008】図示した実施の形態においては、蒸発器は、化学蒸着チャンパの蓋の上に配置されている。別の面においては、蒸発器は、シャワーヘッドと空洞出口との間に配置されているホットプレートを更に含み、分散された液体先駆物質を気化した材料へ気化させるようになっている。図示の実施の形態では、チャンパの蓋内に配置されているシャワーヘッドは、気化した材料を分配してウェーハまたは他の加工片上に堆積させるようになっている。

【0009】図示した実施の形態の1つの面では、蒸発器の詰まりを減少させることができ、パージングまたは他の清浄が必要になるまでの堆積システムのスループットを増加させることができる。

【0010】以上の説明は本発明の1実施の形態の単なる要約に過ぎず、以下に開示する実施の形態は本発明の思想または範囲から逸脱することなく多くの変化が可能であることを理解されたい。

【0011】理解を容易にするために、全図を通して同一の要素に対しては、可能な限り同一の参照番号を付してある。

#### [0012]

30

【実施の形態】本発明の図示実施の形態の特色は、堆積システムへ送給するための先駆物質材料(例えば、銅CVDの場合にはCupraselect)の改善された気化を含む。以下に、本発明の図示した実施の形態をCVDによって成長させる銅の薄いフィルムに関して説明するが、当業者ならば、得られるフィルムを改善し且つシステム内の汚染レベルを低下させるために、プロセス材料の制御された且つ再現可能な送給を維持することが望ましいような、如何なる薄いフィルム堆積プロセスにも適用可能であることが理解されよう。他の液体先駆物質または反応物は、制限するものではないが、TEOS、ホウ酸トリメチル、ホウ酸テトラエチル、燐酸テトラエチル、亜燐酸テトラエチル、テトラキス(ジメチルアミノ)チタンジエチル類似体、及び水を含む。Cupraselect以外の銅化合物先取物質も使用可能である。

【0013】特に図1を参照する。化学蒸着システム1 0は、蒸発器12を使用している。蒸発器12は、蒸発 器の詰まりを減少させるような手法で反応物液体を気化 させる。液体の流量は、液体流コントローラ14と、プ ログラムされたワークステーションを含むシステムコン トローラ17との間の閉ループシステムによって制御さ れる。システム10においては、Cupraselectのような 液体反応物11は、液体バルク送給槽16から熱または プラズマ強化型のCVD処理チャンバ18へ供給され る。チャンバ18は、詳細を後述するように、好ましく 10 は蒸発器12がチャンバ18の蓋19に直接取付けられ ていることを除いて、普通のものである。適当なチャン バ18の例は(上述した蓋の変更を除いて)、1991年3 月19日付Adamikらの米国特許第5,000,113号、1987年5 月26日付Fosterらの米国特許第4,668,365号、1986年4 月1日付Benzingらの米国特許第4,579,080号、1985年1 月29日付Benzingらの米国特許第4,496,609号、及び1980 年11月4日付Eastらの米国特許第4,232,063号を含む。

【0014】液体バルク供給槽16は、槽16内へ伸び ている浸漬環20、及び液体を槽から駆動するためにへ 20 存して変化する。 リウムのような加圧されたガスを液体反応物11の上の 槽16のトップの"ヘッド"空間26へ供給する源24 を含んでいる。液体流コントローラ14は、液体バルク 供給槽16と蒸発器12の液体入口30との間に接続さ れている。制御された量の液体が蒸発器12へ供給され る。蒸発器12は液体を蒸気に変換し、その蒸気をヘリ ウム、窒素、またはアルゴンのようなキャリヤーガスに よって処理チャンバ18へ運ぶ。キャリヤーガスを含む ガス槽34が、ガス流量を調整する質量流コントローラ る。多くの応用においては、液体11は有毒及び/また は腐食性であり得る。システム10及びその成分バルブ 及び他の要素の点検を容易にするために、ガス槽34と 液体流モニタとの間にパージラインが接続され、オペレ ータがシステム10を点検する前に、反応物液体11及 びその蒸気をシステム10からパージすることができる ようになっている。システム内の反応物の量を更に減少 させるために、システムから液体及び蒸気を排出する真 空ライン41がパージライン39と共に使用される。

(真空ライン41は、CVD処理チャンパの真空システ 40 ムに結合されている。) 遠隔制御可能な(例えば、空気 圧式) バルプ13が、各ラインに挿入されている。これ らのバルブは、正常動作、及びパージ及び排気動作を可 能にするように開閉する。安全性と障害許容範囲とを高 めるために、遠隔制御バルブ13を有する各ラインは、 遠隔制御バルブが故障した場合に手動で閉じることがで きる手動バルブ15をも有することができる。

【0015】図2-4に、蒸発器12の1実施の形態を 詳細に示してある。先ず図2を参照する。蒸発器12 は、液体先駆物質11とキャリヤーガスとを混合する

"噴霧器"ステージ200を含んでいる。キャリヤーガ スは、急激に膨張できるようにされている。その結果、 液体先駆物質は粉砕されてキャリヤーガス内に小さい粒 子即ち小滴として分散され、蒸発器チャンバ202へ送 られて気化される。用語"噴霧器"は、必ずしも噴霧器 ステージ200が液体先駆物質を原子レベルに分散させ ることを意図しているものではない。しかしながら、噴 霧器ステージ200は、蒸発器チャンバ202へのキャ リヤーガスの流れの中に液体先駆物質をエアロゾル状分 散体に分散させる。エアロゾル粒子は、例えば10~から 10-1cmまで(4×10-17)の範囲の 直径であることができ、乱流ガスは100倍大きい粒子を 分散させることができる。 1 応用においては、図示実施 の形態による噴霧器ステージは、蒸発器チャンパ202 へのキャリヤーガスの流れの中に実質的に10ミル(0.01 0インチ)より小さいサイズ、及びエアロゾルサイズ粒 子により近いサイズを有する殆どの液体先駆物質の粒子 を分散させるようにCupraselect液体先駆物質を分散さ せるものと考えられる。勿論、粒子のサイズは応用に依

10

【0016】噴霧器ステージ200は、液体入口30を 通して液体先駆物質の流れを受け、またガス入口36を 通してキャリヤーガスの流れを受けるバルプボディ20 4を含んでいる。液体入口30は、液体流コントローラ 14 (図1) からの液体先駆物質供給ライン208の一 方の端を受けるカップラ206を含んでいる。ガス入口 36は、制御バルブ13を介して質量流コントローラ3 8からのガス供給ライン212の一方の端を受けるカッ プラ210を含んでいる。カップラ206及び210 38を通して蒸発器12のガス入口36に接続されてい 30 は、特定の応用に適する公知の如何なるカップラ設計で あっても差し支えない。ライン208及び212は、チ ャンバの蓋19を開閉し易いように、前記コペンディン グ出願に開示されているような柔軟なラインであること ができる。

> 【0017】次に図3及び4を参照する。噴霧器ステー ジ200のパルブボディ204は、流体通路220を含 んでいる。この流体通路220は、第2の流体通路22 2によって液体入口カップラ206に結合され、第3の 流体通路224によってガス入口カップラ210に結合 されている。図4に示されているように、バルブボディ 通路220は通路224 (図3) からキャリヤーガスの 流れ230を受け、図示した実施の形態では第1の通路 220と直交するように配列されている通路222 (図 3) から液体先駆物質の流れ232を受ける。このよう な配列により剪断用T交差236が得られる。これによ り、交差236においてキャリヤーガスの流れ230が 液体先駆物質の流れ232を"剪断"し、(流れ232 と230とが混合される部分232a及び230aによ って表されているように)キャリヤーガスの流れとの混 50 合を促進する。

【0018】図示の実施の形態では、混合用通路220は、図4にWで示されているような比較的狭い幅を有している。通路220の幅を狭くすると、T交差236において液体先駆物質の流れ232がキャリヤーガスの流れ230によって剪断された時に、比較的小さい粒子即ち小滴の形成が容易になるものと考えられる。図示の実施の形態では、混合用通路は20-30ミルの範囲内の直径を有しているが、特定の応用に依存してより大きく、またはより小さくすることができる。

【0019】混合用通路220は、T交差236の箇所 10 に位置している1対の入口220a及び220bを有し ている。一方の入口220aは通路222に結合され、 通路222から液体先駆物質を導入する。他方の入口2 20 bは通路224に結合され、通路224からキャリ ヤーガスを導入する。 図示の実施の形態では、図4にL で示されているように、混合用通路220は液体先駆物 質入口220aから空洞入口262まで比較的短い合計 長を有している。混合用通路の幅Wに比して混合用通路 220の長さしを短くすると、キャリヤーガス及び液体 先駆物質の混合流がT交差236から空洞入口262ま で流れる際に、液体先駆物質の粒子がより大きい滴に再 結合することを阻止するものと考えられる。図示の実施 の形態では、混合用通路220の長さLとその幅Wとの 比は、2:1から20:1までの範囲である。この比は、 応用に依存して変化させることができる。

【0020】混合用通路220の入口220bは、キャリヤーガス通路224の縮小された直径部分224aに結合されている。図示の実施の形態では、縮小された直径部分224aは混合用通路220と同一の幅を有している。

【0021】ガス通路224のより大きい直径の部分224bから、混合用通路220までのキャリヤーガスの流速は、狭められたガス通路224aの前に位置決めされている狭め用ノズル部分240(図3)によって加速される。図示の実施の形態では、狭め用ノズル部分240は半球形であって、小さくされた直径の通路224a及び混合用通路220内へのガスの流れを滑らかに狭める。ガス流を狭めると、ガス流の速度が"ベンチュリ効果"によって加速されるものと考えられる。図示の実施の形態では、ノズル部分240はガス通路224の直径40をほぼ1/10まで狭めている。混合用通路の前のノズル部分240はオプションであり、円筒形及び円錐台形を含む他のいろいろな形状を有することができる。

【0022】同様に、液体通路222から混合用通路220までの液体先駆物質の流速も、混合用通路220の前の液体通路222内に位置決めされた狭め用ノズルによって加速される。図示の実施の形態では、狭め用ノズルは、図3内に244で概示されている"ゼロデッドボリューム(0死容積)"バルブによって実現されている。他の型のバルブを使用することもできる。バルブ2

44は、246で概示されているバルブ部材を含み、こ の部材が弁座に着座すると液体通路222が閉じられて 混合用通路220への液体先駆物質の流れを阻止する。 バルブ部材が弁座から変位する開位置では、バルブを通 る液体の流れはガス流のそれと同様に狭められ、混合用 通路内への液体先駆物質の流れが加速される。液体通路 222から、開いたバルブ244を通って混合用通路2 20までの液体の流れの狭まりは、通路222の小さく された直径のバルブ通路244aによって概示されてい る。図示の実施の形態では、通路244aはほぼ10ミル の直径を有しており、パルプ244は事実上液体通路2 22の直径をほぼ1/10まで狭めている。ゼロデッドボリ ュームバルブの構造の詳細は当分野においては公知であ り、いろいろな形状をとることができる。しかしなが ら、バルブが閉じた位置にある場合に、混合用通路22 0と、バルブ244の弁座内に座しているバルブ部材2 46との間のバルブ244の閉じた通路の容積("デッ ドレッグ (死脚) "通路244aによって表されてい る) は可能な限り小さくすることが好ましく、従って "ゼロデッドボリューム"と名付けられていることが理 解されよう。バルブ通路のデッドレッグのデッドボリュ ームを減少させることによって、蒸発器12の清掃及び パージングが容易になる。図示の実施の形態では、バル ブ244が閉じている時にパージされるデッドレッグ2 44aの容積は、0.1cc(cm³)より小さく、より好 ましくは0.001 c c より小さい。

12

【0023】バルブの寸法は、応用に依存して変化させることができる。更に、若干の応用においては、バルブはオプションである。

30 【0024】図3に示されているように、キャリヤーガスと液体先駆物質との混合体は、混合用通路220によって、バルブボディ204内に形成されている空洞260、送られる。図示の実施の形態では、混合用通路220は、剪断用T236から空洞260まで比較的一定の直径を有しており、混合体は実質的な付加的な狭めを受けることなく空洞260へ送られるようになっている。背圧を低下させるために、若干の応用では小さくされた直径の通路の長さを最小にすることが望ましいかも知れない。しかしながら、キャリヤーガス及び液体先駆物質の混合流を膨張空洞の中心へ導くように、混合用通路は十分に長くすることが好ましい。

【0025】空洞260は、半球形入口部分260a と、それに続くほぼ円筒形の出口部分260bを含んでいる。半球形入口部分260aは、空洞壁内へ陥凹していて混合用通路220の端に流体的に接続されている空洞入口262を限定している。図示の実施の形態では、空洞260には注入チップまたは空洞内へ伸びる他の入口部材を設けてない。空洞260の反対側の端、即ち円筒形出口部分260bは、空洞入口262の内径より実質的に大きい内径を有する空洞出口264を限定してい

は、蒸発器チャンバ内部272内に配置され、環状外側 ゾーン280aを有している。外側ゾーン280aは、 外側ゾーン280aの周りに配置されている複数の通路 282を限定している。各ホットプレート通路282は ホットプレート280を貫通し、気化した材料がホット

ポットノレート280、及び処理チャンバ18の蓋19内の開 ロ284を通過して処理チャンバ18の内部286へ流 入できるようにしている。通路282のサイズ及び数 は、応用に依存して変化させることができる。図示の実

14

施の形態では、蒸気がホットプレートを通過する時に圧力が実質的に降下するのを減少乃至は排除するように、 通路は十分に大きいサイズ及び十分な数にすることが好ましい

【0031】破線290(図2)によって示されている 円錐台形部分274bの側に沿う視線は、ホットプレー ト280の上面の中央のディスク形ゾーンと交差してい る。その結果、蒸発器チャンバ入口274の円錐台形部 分274bの側は、分散した液体先駆物質材料の大部分 をホットプレート280の中央ゾーン280b上に導い て気化させる。応用に依存して、他の角度を選択するこ とができる。

[0032] 図2及び5に示すように、ホットプレート280の中央ゾーン280bは、噴霧器ステージ200から液体先駆物質の小滴を受けて蒸気に気化させるための複数の同心の溝288を有している。これらの溝は、小滴へ熱エネルギを伝えて小滴を気化させるためのホットプレートの実効表面を増加させる。更に溝は、即時に気化しない小滴を、それらが気化するのに十分なエネルギを受けるまで集める。流れを表す矢印289によって示してあるように、気化した材料はホットプレートの通路282、及び堆積チャンバ18の内部への蓋開口284を通過する。

[0033] 図示の実施の形態では、ホットプレート280の溝288は、1/16乃至1/8インチの範囲の幅と、1/4乃至1/2インチの範囲の深さとを有している。これらの寸法は、応用に依存して変化させることができる。溝は、ホットプレートのトップ表面を過大に冷却することなく、しかも良好な熱伝導を維持するようなサイズであることが好ましい。更に、溝のサイズは、製造コスト及び清浄効率にも影響を及ぼし得る。

【0034】バルブボディ204、チャンバハウジング270、及びホットプレート280を含む蒸発器12は、蒸発器チャンバのハウジング270の外側、及びホットプレートの外側ゾーン280aの外側を包囲している加熱用ジャケット292によって加熱される。図示の実施の形態では、バルブボディ204、蒸発器チャンバハウジング270、及びホットプレート280を含む蒸発器12の成分はアルミニウム製である。他の高い熱伝導材料を含む他の材料を使用できることを理解された

る。図3に示すように、空洞の直径は、半球形部分260aから単調に増加している。その結果、空洞入口262において混合用通路220を出るキャリヤーガスと液体先駆物質との混合体は、それが半球形入口部分260aを通過する際に急激に膨張し、半球形入口部分260aによって狭められない。混合体流のこの急激な膨張が体先駆物質の分散を促進し、急激に膨張するキャリヤーガスの流れによって運ばれる極めて小さいエアロゾル状の流れにすると考えられる。

【0026】図示の実施の形態では、空洞260の内径 10は、円筒形出口部分260bにおいて実質的に一定に留まっている。図示の実施の形態では、出口部分260bの直径はほぼ1/4万至1/2インチである。噴霧器ステージの空洞260bは、図示し、説明した半球形及び円筒形以外のサイズ及び形状を有することができる。例えば、応用に依存して、円錐台形空洞を使用することもできる。しかしながら、空洞を絞ると、空洞の壁上への材料の堆積を増加させる可能性がある。

【0027】図2に示すように、蒸発器12の蒸発器チャンバ202は、ほぼ円筒形の蒸発器チャンバ内部272を限定するハウジング270を含んでいる。液体先駆物質及びキャリヤーガスのエアロゾル状の分散体は、噴霧器出口264によって、蒸発器チャンバ202のハウジング270によって限定される中心入口274へ送られる。噴霧器ステージ200のバルブボディ204は、噴霧器200の出口が蒸発器チャンバ202の入口274と整列するように、蒸発器チャンバ202のハウジング270に取付けられている。噴霧器200と蒸発器チャンバ202との間の結合は、適当なシール276(図3)を用いて密封されている。

【0028】図示の実施の形態では、蒸発器チャンバ入口274は、噴霧器空洞出口264の円筒形部分260 bと同一の内径を有するほぼ円筒形の部分274a(図3)と、それに続く円錐台形に広がっているノズル部分274bとを含んでいる。チャンパ272の内部に配置され、蒸発器チャンパ入口274と対面しているのはホットプレート280である。ホットプレート280は、キャリヤーガスによってホットプレート280は、キャリヤーガスによってホットプレート280まで運ばれる液体先駆物質の粒子を気化させるのに十分な温度まで加熱されている。

【0029】図示の実施の形態では、蒸発器チャンバ入口274の内径は、円筒形部分274aでは実質的に一定に保たれ、円錐台形部分274bでは線形に単調に広がっている。蒸発器チャンバ202の入口274は、図示し、説明した円筒形及び円錐台形以外の形状を有することができる。例えば、応用に依存して、半球形の入口を使用することもできる。しかしながら、入口において狭めると、入口の壁上への材料の堆積を増加させかねない。

【0030】図5に示すように、ホットプレート280 50 い。図示の実施の形態では、液体先駆物質または蒸気と

接触する可能性がある噴霧器ステージ200及びホット プレート280を含む蒸発器チャンバの成分の温度は制 御されている。これらの温度は、液体先駆物質の気化を 促進するように十分に高いが、薬品の劣化を回避するよ うに十分に低いことが好ましい。液体先駆物質がCupras electである図示の実施の形態では、これらの成分の温 度範囲は70-75℃であることが好ましい。勿論、この温 **度範囲は、応用に依存して変化させることができる。加** 熱用ジャケットの代替として、限定するものではない が、遠隔加熱された流体との流体交換、ホットプレート 10 280、チャンバハウジング270またはバルブボディ 204内に/上に含まれる抵抗加熱素子、及びチャンパ 内の加熱ランプ(図示してない)等のような公知の、且 つチャンバ成分加熱のために受容される手段によって加 熱を達成することができる。もしホットプレートの外側 ゾーン280aへ、またはホットプレートの中へ熱を加 えてホットプレートを加熱するのであれば、ホットプレ ートの内側ゾーン280bへ十分に熱を伝え得るよう に、ホットプレートの相隣る通路282の間の外側ゾー ン280aに十分な材料を残すことが好ましい。

【0035】蒸発器チャンパハウジング270はホット プレート外側ゾーン280b上に取付けられ、外側ゾー ン280 b自体は堆積チャンパ蓋19内の開口284と 整列して蓋19に取付けられる。蒸発器ホットプレート 280と堆積チャンバ蓋19との間の結合は、蒸発器ハ ウジング270とホットプレート280との間の結合の ように、適当なシール300(図2)によって密封され ている。堆積チャンバ18は、側壁302、床304、 及び蓋19によって限定されている。蓋19には、堆積 させる蒸気を分配する複数のオリフィス310を有する 30 シャワーヘッド308が組み込まれている。堆積チャン バ18は、銅を堆積させることが望まれている半導体ウ ェーハのような基板316を保持するための加熱された 基板支持体312を更に含んでいる。基板支持体312 は、アルミニウムのような耐久性金属材料、または窒化 アルミニウムまたは窒化ホウ素のようなセラミックで製 造される。基板支持体312は加熱器またはヒートシン クとしても機能し、ウェーハ316を加熱し、またはウ ェーハ316から熱を引き出すための付加的な成分を含 んでいる。例えば、基板支持体312には、電源に接続 40 されている1つまたはそれ以上の抵抗加熱器コイル31 3を設けることができる。電源からコイル313へ供給 される電流の流れは基板支持体312内に熱を生成し、 この熱がウェーハ316へ伝えられる。環状の板314 がチャンバ壁302に取付けられており、カバー環31 8のための支持体になっている。蒸発器12からの気化 した先駆物質が加熱されたウェーハと接触すると、CV Dによって基板316上に銅が堆積される。カバー環3 18は、堆積が望ましくない基板316の周縁部分及び 下側チャンバ領域を保護する。圧力制御ユニット342 50

(例えば、真空ポンプ)がバルブ338(例えば、絞りバルブ)を介して処理チャンバ18に結合されていて、チャンバ圧力を制御するようになっている。

16

【0036】堆積チャンバのシャワーヘッドはオプショ ンであり、公知のどのようなシャワーヘッドであること もできる。更に、シャワーヘッドは、前記コペンディン グ出願に記載されているように構成することができる。 該出願に記載されているように、シャワーヘッド308 は、気化した先駆物質及びキャリヤー材料のための分配 板としてだけではなく、過剰な処理材料を捕捉して再気 化させるための二次"ホットプレート"としても役立っ ている。シャワーヘッド308は、オプションでシャワ ーヘッド308の上面に形成されている複数の凹状セグ メント326、及びオプションでシャワーヘッド308 上に配置されているシャドウプレート324によってこ の機能を遂行する。完全に気化した処理材料の流れは、 蒸発器12からチャンバ18内へ流入する。流れ343 は、シャドウプレート324内に設けられている複数の オリフィス344、及びシャワーヘッド308内の複数 のオリフィス310を通過し続ける。シャドウプレート のオリフィス344は、シャワーヘッドのオリフィス3 10からずらされていて、液体先駆物質による汚染を減 少させるようになっている。即ち、蒸発器12からの不 完全気化(液体)材料の流れ345は、シャワーヘッド 308のトップ上の凹状部分326の1つによって捕捉 される。シャワーヘッド308及びシャドウプレート3 24は、液体先駆物質材料(即ち、Cupraselect)の気 化に適する温度であるほぼ65℃に加熱されている。この 加熱は、限定するものではないが、遠隔加熱された流体 との流体交換、シャワーヘッド308及び/またはシャ ドウプレート324内に/上に含まれる抵抗加熱素子、 及びチャンバ内の加熱ランプ等のような公知の、且つチ ャンバ成分加熱のために受容される手段によって達成さ れる。これにより液体材料は気化し、シャワーヘッド3 08内の複数のオリフィス310の1つを通る通路34 7を辿ることになる。不完全気化材料の流れは通路35 0に沿っても発生することがあり得るがシャドウプレー ト324上で気化し始め、気化した流れとして通路35 2に沿って流れ続ける。シャワーヘッド308及びシャ ドウプレート324は、このよな液体を捕捉し、二次的 に気化させることによって、ウェーハ表面への液体材料 の流れを阻止するものと考えられる。

【0037】ホットプレート280、ハウジング270、またはバルブボディ200のような、上述したいろいろな成分は各々、一体としてまたは単片構造として製造することができる。代替として、特定の応用に依存して、これらの成分は副成分からアセンブルすることができる。

【0038】上述した装置及びプロセスは、プロセッサをベースとする制御システム17(図1)によって制御

されるシステム内で遂行することができる。図6は、図1に示すような堆積システム10のプロック図であり、このような能力に使用することができる制御システム17を有している。制御システム17は、プロセッサユニット802、メモリ804、大容量記憶装置806、入力制御ユニット808、及びディスプレイユニット810を含み、これらは全て制御システムバス812に結合されている。

17

【0039】プロセッサユニット802は汎用コンピュータを形成しているが、図示の実施の形態の銅のCVDを実施するためのプログラムのようなプログラムを実行する時には専用コンピュータになる。本明細書においてはこの実施の形態を、ソフトウェアで実現して汎用コンピュータ上で実行させるものとして説明するが、当分野に精通していれば、本発明は特定用途向け集積回路ASICまたは他のハードウェア回路のようなハードウェアを使用して動作させることができることは理解されよう。従って、本発明の実施の形態の制御面は、全部または一部を、ソフトウェア、ハードウェア、または両者で実現できることを理解すべきである。

【0040】プロセッサユニット802は、メモリ内に格納されている命令を実行することができるマイクロプロセッサまたは他のエンジンの何れかである。メモリ804は、ハードディスクドライブ、ランダムアクセスメモリ("RAM")、読出し専用メモリ("ROM")、RAM及びROMの組合わせ、または別のプロセッサ可読記憶媒体からなることができる。メモリ804は、堆積システム10の動作を遂行させるためにプロセッサユニット802が実行する命令を含んでいる。メモリ804内の命令は、プログラムコードの形状である。プログラムコードは、多くの異なるプログラミング言語の何れか1つに従う。例えば、プログラムコードは、C+、C++、ベーシック、パスカル、または多くの他の言語で書くことができる。

【0041】大容量記憶デバイス806は、データ及び 命令を格納し、磁気ディスクまたは磁気テープのような プロセッサ可読記憶媒体からデータ及びプログラムコー ド命令を検索する。例えば、大容量記憶デバイス806 は、ハードディスクドライブ、フロッピー(登録商標) ディスクドライブ、テープドライブ、または光ディスク 40 ドライブであることができる。大容量記憶デバイス80 6は、それがプロセッサユニット802から受けた指令 に応答して、命令を格納し、検索する。大容量記憶デバ イス806によって格納され、検索されたデータ及びプ ログラムコード命令は、堆積システム10を動作させる ためにプロセッサユニット802によって使用される。 データ及びプログラムコード命令は、先ず媒体から大容 量記憶デバイス806によって検索され、次いでプロセ ッサユニット802が使用するためにメモリ804へ転 送される。

【0042】ディスプレイユニット810は、プロセッサユニット802の制御の下に、図形ディスプレイ及び 英数字の形状でチャンバのオペレータに情報を提供する。入力制御ユニット808は、キーボード、マウス、または光ペンのようなデータ入力デバイスを、チャンバオペレータの入力を受信させるためにプロセッサユニット802に結合する。

【0043】制御システムバス812は、制御システムバス812に結合されている全てのデバイス間にデータ 及び制御信号を転送する。制御システムバスは、プロセッサユニット802内のデバイスを直接的に接続する単一のバスとして示されているが、制御システムバス812はバスの集まりであることもできる。例えば、ディスプレイユニット810、入力制御ユニット808、及び大容量記憶デバイス806は、入力・出力周辺バスに結合することができ、一方プロセッサユニット802及びメモリ804はローカルプロセッサバスに結合することができる。ローカルプロセッサバス及び入力・出力周辺バスは互いに結合されて、制御システムバス812を形成する。

【0044】制御システム17は、図示の実施の形態に従って銅CVD内に使用される堆積システム10の要素に結合されている。これらの各要素は、制御システムバス812に結合されていて、制御システム17と要素との間で通信を行う。これらの要素は、複数のバルブ814(図1のバルブ13及び15のような)、加熱素子(図2の加熱素子113及び加熱用ジャケット292のような)、圧力制御ユニット342、フローコントロラ(図1のフローコントローラ14及び38のような)、蒸発器12(図3のバルブ244を含む)、及び圧力源コントローラ(図1の圧力源24のような)を含んでいる。制御システム17は、チャンバ要素に信号を供給し、関連装置内においてこれらの要素に銅層を形成

【0045】動作を説明する。プロセッサユニット802は、メモリ804から受信したプログラムコード命令に応答して、チャンバ要素の動作を指令する。例えば、ウェーハが処理チャンバ内に配置されると、プロセッサユニット802はメモリ804から検索した命令(例えば、加熱素子313を付勢する、先駆物質及びキャリヤー材料の所望の流量を発生させるためにバルブ814を制御する、基板支持体312をCVDのための位置へ移動させる等)を実行する。これらの命令の実行により、堆積システム10の要素が作動して基板上に材料の層を堆積させる。

するための動作を遂行させる。

【0046】以上に説明した新規な堆積システムは、気化した前駆材料をチャンバ内により完全に且つより均一に分散させることによって、改善されたCVD動作を提供することができる。更に、本堆積システムのさまざま な特色は、潜在的にチャンバ内に粒子を創出する、及び

/またはシステム成分の早めの故障または過大な保守を もたらすような望ましくない詰まりまたは過剰、及びめ っきを発生させる可能性を低下させることを含む。

19

[0047]以上の説明は、単に本発明の若干の実施の 形態を示しているに過ぎず、本発明の思想または範囲か ら逸脱することなく、以上の開示に従って上記実施の形 態に多くの変更を考案できることを理解されたい。従っ て、以上の説明は本発明の範囲を限定することを意図す るものではなく、本発明の範囲は特許請求の範囲によっ てのみ限定されるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態によるCVD銅堆積システムの概要図である。

【図2】図1の蒸発器及びC V D チャンパの断面図である。

【図3】図2の蒸発器の拡大断面図である。

【図4】図3の蒸発器の通路及び空洞入口の拡大断面図である。

【図5】図2の蒸発器のホットプレートの5-5矢視上 面図である。

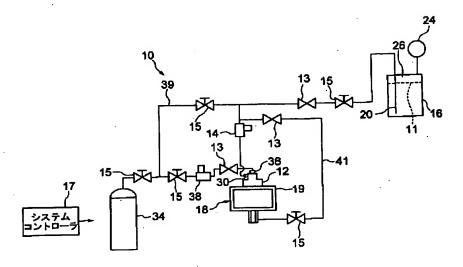
【図6】堆積システムを作動させるための制御システムの概要図である。

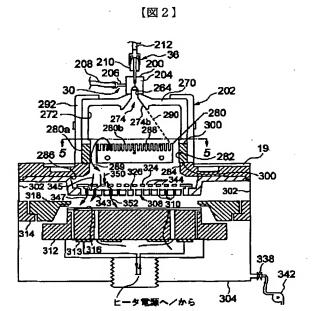
#### 【符号の説明】

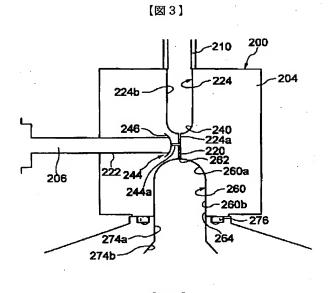
- 10 CVD銅堆積システム
- 11 液体反応物
- 12 蒸発器
- 13 遠隔制御バルブ
- 14 液体フローコントローラ
- 15 手動バルブ
- 16 液体バルク供給槽
- 17 システムコントローラ
- 18 CVD処理チャンバ
- 19 チャンバの蓋
- 20 浸渣管
- 24 加圧ガス源
- 26 ヘッド空間
- 30 液体入口
- 34 ガス槽
- 36 ガス入口
- 38 質量フローコントローラ
- 41 真空ライン
- 200 噴霧器
- 202 蒸発器チャンバ
- 204 バルブボディ
- 206、210 カップラ
- 208 液体先駆物質供給ライン
- 212 ガス供給ライン

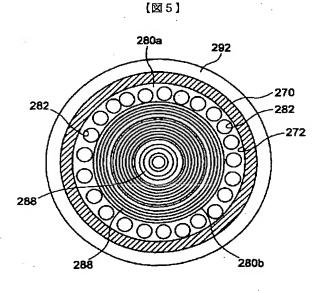
- 220、222、224 流体通路
- 230 キャリヤーガスの流れ
- 232 流体先駆物質の流れ
- 236 剪断T交差
- 240 狭め用ノズル部分
- 244 ゼロデッドポリュームバルブ
- 246 パルプ部材
- 260 空洞
- 262 空洞入口
- 10 264 空洞出口
  - 270 ハウジング
  - 272 蒸発器チャンパの内部
  - 274 中心入口
  - 276 シール
  - 280 ホットプレート
  - 282 通路
  - 284 処理チャンパの開口
  - 286 処理チャンパの内部
  - 288 溝
- 20 289 気化した材料の流れ
  - 292 加熱用ジャケット
  - 300 シール
  - 302 側壁
  - 304 床
  - 3.08 シャワーヘッド
  - 310 オリフィス
  - 312 サセプタ
  - 313 加熱器コイル
  - 314 環状の板
- 30 316 ウェーハ
  - 318 カバー環
  - 324 シャドウプレート
  - 326 凹状セグメント
  - 338 絞りバルブ
  - 342 圧力制御ユニット(真空ポンプ)
  - 343 処理材料の流れ
  - 344 オリフィス
  - 345、350 不完全気化材料の流れ
  - 347、352 再気化した材料の流れ
- 40 802 プロセッサユニット
  - 804 メモリ
  - 806 大容量記憶装置
  - 808 入力制御ユニット
  - 810 ディスプレイユニット
  - 812 制御システムバス
  - 813 加熱素子
  - 814 バルブ

【図1】



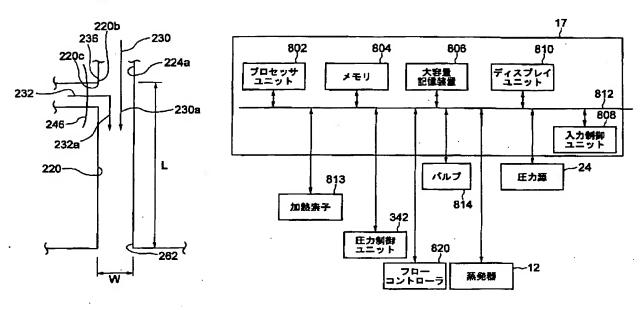












#### フロントページの続き

(72)発明者 シー ハン リー アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94040 マウンテン ビュー カリフォル ニア ストリート 2000 アパートメント 24

(72)発明者 クリストフ マルカダル アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95051 サンタ クララ プルネリッジ アベニュー 3655-#124 (72)発明者 アンゾン チャン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95129 サン ホセ ランドルズウッド コート 5847

(72)発明者 リン チェン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94087 サニーヴェイル ダートショア ウェイ 784 【外国語明細書】

# METHODS AND APPARATUS FOR IMPROVED VAPORIZATION OF DEPOSITION MATERIAL IN A SUBSTRATE PROCESSING SYSTEM

## BACKGROUND OF THE DISCLOSURE

#### 1. Field of the Invention

The present inventions are directed toward the field of manufacturing integrated circuits. The inventions are more particularly directed toward improved methods and apparatus for vaporization of deposition material in a deposition process system.

#### Description of the Related Art

Presently, aluminum is widely employed in integrated circuits as an interconnect, such as plugs and vias. However, higher device densities, faster operating frequencies, and larger die sizes have created a need for a metal with lower resistivity than aluminum to be used in Interconnect structures. The lower resistivity of copper makes it an attractive candidate for replacing There are well established techniques for depositing copper, including electroplating, chemical vapor deposition ("CVD") and physical vapor deposition ("PVD"). A CVD process is desirable because it can often provide For example, chemical vapor for a more conformally deposited layer. deposition of copper may be achieved by using a liquid copper compound precursor known as Cupraselect®, which has the formula Cu(hfac)L. Cupraselect® is a registered trademark of Schumacher of Carlsbad, California. The Cupraselect® consists of copper (Cu) bonded to a deposition controlling compound such as (hfac) and a thermal stabilizing compound (L). The (hfac) represents hexafluoroacetylacetonato, and (L) represents a ligand base compound, such as trimethylvinylsliane ("TMVS").

During the CVD of copper using Cu(hfac)L, the precursor is vaporized and flowed into a deposition chamber containing a wafer. In the chamber, the precursor is infused with thermal energy at the wafer's surface. At the desired temperature the following reaction is believed to result:

. 2 Cu(hfac)L Cu + Cu(hfac)2 + 2L (Eqn. 1)

The resulting copper (Cu) deposits on the upper surface of the wafer. The byproducts of the reaction (i.e., Cu(hfac)<sub>2</sub> and (2L) can be purged from the chamber which is typically maintained at a vacuum during wafer processing.

One problem associated with using Cupraselect® for CVD can occur in the delivery of the material from its liquid storage ampoule to the process chamber in which the CVD occurs. Typically, the liquid Cupraselect® is first vaporized and mixed with a carrier gas such as Argon, Helium or another gas (usually an inert gas) between the ampoule and the process chamber. Vaporizers are incorporated into the delivery system and typically operate by altering one of two environmental conditions (temperature or pressure). Many vaporizers raise the temperature of the precursor to establish the desired state change. Unfortunately, raising the temperature too high can cause breakdown of the precursor and subsequent plating (deposition) in transfer lines between the ampoule and process chamber. One example of a known vaporizer is a CEM vaporizer manufactured by Bronkhurst of the Netherlands used to vaporize the precursor liquid. Unfortunately, these devices can clog after vaporizing only about 50-1500g of Cupraselect®. Such clogs can alter the deposition rate. For many wafer manufacturing applications, the vaporization rate is preferably repeatable from wafer to wafer.

After vaporization, Cupraselect® is often pumped into the process chamber along with an appropriate carrier gas. This pumping action can pull a high concentration of TMVS out of the Cupraselect leaving the less stable copper and (hfac) in the transfer lines between the ampoule, delivery system and process chamber. Under these conditions, undesirable plating or deposition is also likely to occur at various locations. For example, plating can occur near the vaporizer, valves, process chamber showerhead orifices and the like. Plating can change the dimensions of these system components which can degrade performance of the chamber and the resultant deposition layer. Additionally, unwanted plating may flake off during the deposition process which can render a processed wafer faulty or unusable. A maintenance cycle run on the process chamber to replace or clean the chamber can reduce wafer throughput.

As described in copending application Serial No. 09/120,004, filed July 21, 1998 (Docket No. 2460) and assigned to the assignee of the present application and incorporated herein by reference, to provide for repeatable deposition conditions, it is often desirable to create the precursor vapor as close to the process chamber as possible to reduce the likelihood of deposition at points in the delivery system, and to reduce the time and cost of purging the process chamber. In the apparatus of this copending application, a vaporizer is disposed directly on the lid of the process chamber which reduces the components used to deliver the precursor so as to reduce opportunities for clogging and to facilitate purging of the system when so needed.

# BRIEF SUMMARY OF AN EMBODIMENT OF THE INVENTIONS

In one aspect of the present inventions, improved methods and apparatus for vaporization of deposition material in a deposition process system are provided. For example, in the illustrated embodiment, a vaporizer includes a body defining a cavity having an outlet and a recessed inlet wherein the cavity outlet is larger than the recessed cavity inlet. The vaporizer body further defines a first passageway coupled to the inlet and adapted to carry a mixed flow of carrier gas and a liquid precursor to the cavity inlet. The passageway has a relatively short length and small width to form small particles of the liquid precursor and to inhibit recombination of the liquid precursor to larger droplets. The cavity is shaped to permit the mixed flow of carrier gas and liquid precursor to expand as it flows from the cavity inlet to the cavity outlet. As a consequence, the liquid precursor is dispersed by the carrier gas expanding through the cavity.

In the example of the illustrated embodiment, the vaporizer is disposed on the lid of a chemical vapor deposition chamber. In another aspect, the vaporizer further includes a hot plate disposed between a showerhead and the cavity outlet, and adapted to vaporize dispersed liquid precursor into vaporized material. The showerhead, disposed in the chamber lid in the illustrated embodiment, is adapted to distribute vaporized material for deposition onto a wafer or other workpiece.

In one aspect of the illustrated embodiment, clogging of the vaporizer may be reduced to increase throughput of the deposition system before purging or other cleaning may be indicated.

It should be understood that the preceding is merely a brief summary of one embodiment of the present inventions and that numerous changes to the disclosed embodiments can be made in accordance with the disclosure herein without departing from the spirit or scope of the inventions. The preceding summary, therefore is not meant to limit the scope of the inventions. Rather, the scope of the inventions are to be determined only by the appended claims and their equivalents.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

In the drawings illustrating an embodiment of the present inventions:

- Fig. 1 illustrates a schematic of a CVD copper deposition system in accordance with an embodiment of the present inventions;
- Fig. 2 illustrates a cross-sectional view of the vaporizer and CVD chamber of Fig. 1;
- Fig. 3 illustrates an enlarged cross-sectional view of the vaporizer of Fig. 2;
- Fig. 4 illustrates an enlarged cross-sectional view of a passageway and cavity inlet of the vaporizer of Fig. 3;
- Fig. 5 illustrates a top view of the hot plate of the vaporizer of Fig. 2 as viewed along the lines 5-5 of Fig. 2; and
- Fig. 6 illustrates a schematic of a control system for operating the deposition system.

To facilitate understanding, identical reference numerals have been used, where possible, to designate identical elements that are common to the figures.

#### DETAILED DESCRIPTION

Features of the illustrated embodiment of the present inventions include improved vaporization of a precursor material (e.g., Cupraselect® for copper CVD) for delivery to a deposition system. Although the illustrated embodiments of the inventions are described in terms of copper thin films grown by CVD, those skilled in the art will recognize that the inventions may be applied to any thin film deposition process where it is desirable to maintain controlled and repeatable delivery of process material to improve the resultant film and reduce contamination levels in the system. Other liquid precursors or reactants include but are not limited to TEOS, trimethyl borate, tetraethyl borate, tetraethyl phosphate, tetraethyl phosphite, tetrakis(dimethylamino)titanium diethyl analog, and water. Copper compound precursors other than Cupraselect® may also be used.

Tuming now to the drawings, more particularly to Fig. 1, there is shown a liquid delivery system 10 which uses a vaporizer 12 for vaporizing the reactant liquid in a manner which reduces clogging of the vaporizer. Liquid flow rate is controlled by a closed loop system between a liquid flow controller 14 and a system controller 17 which includes a programmed workstation. In the system 10, a liquid reactant 11, such as Cupraselect® is delivered from a liquid bulk delivery tank 16 to a CVD process chamber 18 of a thermal or plasma-enhanced type. The chamber 18 may be conventional except that the vaporizer 12 is preferably mounted directly to the lid 19 of the chamber 18 as described in greater detail below. Examples of suitable chambers include (apart from the aforementioned lid modification) the chambers described in the following commonly owned issued U.S. Pat. No. 5,000,113, issued Mar. 19, 1991 to Adamik et al.; 4,668,365, issued May 26, 1987 to Foster et al.; 4,579,080, Issued Apr. 1, 1986 to Benzing et al.; 4,496,609, issued Jan. 29, 1985 to Benzing et al. and 4,232,063, Issued Nov. 4, 1980 to East et al., the disclosures of which are incorporated by reference herein.

The liquid bulk delivery tank 16 has a dip tube 20 extending into the tank 16 and a source 24 providing a pressurized gas such as helium to "head" space 26 at the top of tank 16, above the liquid reactant 11, for driving the

-6-

liquid from the tank. The liquid flow controller 14 is connected between the liquid bulk delivery tank 16 and liquid inlet 30 of the vaporizer 12. A controlled amount of liquid is received by the vaporizer 12, which converts the liquid to vapor and transports the vapor through the lid 19 of the process chamber 18 by means of a carrier gas, such as helium, nitrogen or argon. A gas tank 34 containing the carrier gas is connected to gas inlet 36 of the vaporizer 12 through a mass flow controller 38 which regulates the gas flow rate. In many applications, liquid 11 may be toxic and/or caustic. To facilitate servicing of the system 10 and its component valves and other elements, a purge line 39 is connected between the gas tank 34 and the liquid flow monitor to allow the operator to purge system 10 of the reactant liquid 11 and its vapor before servicing. To further reduce the amount of reactant in the system, a vacuum line 41 is used in conjunction with purge line 39 to evacuate liquid and vapor from the system. (Vacuum line 41 is coupled to the vacuum system of the CVD process chamber.) Remotely controllable (e.g., pneumatic) valves 13 are Inserted on each line. These valves are opened and closed to enable normal operation and purge and evacuation operations. To enhance safety and fault-tolerance, each line having a remotely controlled valve 13 may also have a manual valve 15 which can be closed manually if the remotely controlled valve fails.

One embodiment of the vaporizer 12 is shown in greater detail in Figs. 2-4. Referring first to Fig. 2, the vaporizer 12 includes an "atomizer" stage 200 which mixes the liquid precursor 11 with the carrier gas which is then permitted to expand rapidly. As a consequence, the liquid precursor is broken up and dispersed in the carrier gas in tiny particles or droplets which are delivered to a vaporizer chamber 202 to be vaporized. By the term "atomizer," it is not intended to convey that the atomizer stage 200 necessarily disperses the liquid precursor at the atomic level. However, it is believed that the atomizer stage 200 does disperse the liquid precursor into an aerosol-like dispersion in the flow of carrier gas to the vaporizer chamber 202. Aerosol particles can range for example, from 10-7 to 10-4 cm (4 × 10-8 to 4 × 10-5 in) in diameter, turbulent

gases can disperse particles 100 times larger. In one application, it is believed that an atomizer stage in accordance with the illustrated embodiment disperses a Cupraselect® liquid precursor so that most particles of liquid precursor dispersed in the flow of carrier gas to the vaporizer stage 202 have a size substantially smaller than 10 mils (.010 inches) and more similar to aerosol sized particles. The size of the particles can of course vary, depending upon the application.

The atomizer stage 200 includes a valve body 204 which receives a flow of the liquid precursor through liquid inlet 30, and a flow of carrier gas through gas inlet 36. The liquid inlet 30 includes a coupler 206 which receives one end of a liquid precursor supply line 208 from the liquid flow controller 14 (Fig. 1). The gas inlet 36 includes a coupler 210 which receives one end of a gas supply line 212 from the mass flow controller 38 via a control valve 13. The couplers 206 and 210 may be any of known coupler designs suitable for the particular application. The lines 208 and 212 may be flex lines as described in the aforementioned copending application to facilitate opening and closing the chamber lid 19.

Referring now to Figs. 3 and 4, the valve body 204 of the atomizer stage 200 includes a fluidic passageway 220 which is coupled by second fluidic passage way 222 to the liquid inlet coupler 206, and a third fluidic passageway 224 to the gas inlet coupler 210. As best seen in Fig. 4, the valve body passageway 220 receives a flow 230 of carrier gas from passageway 224 (Fig. 3) and a flow 232 of liquid precursor from the passageway 222 (Fig. 3) which, in the illustrated embodiment, is arranged orthogonal to the first passageway 220. It is believed that such an arrangement provides a shearing tee intersection 236 which causes the flow 232 of liquid precursor to be "sheared" by the carrier gas flow 230 at the tee intersection 236 and to facilitate mixing with the flow of carrier gas as represented by the combined portions 232a and 230a of the flows 232 and 230, respectively.

In the illustrated embodiment, the mixing passageway 220 has a relatively narrow width as indicated at W in Fig. 4. The narrow width of the passageway 220 is believed to facilitate the formation of relatively small

particles or droplets as the flow 232 of liquid precursor is sheared by the flow 230 of carrier gas at the tee intersection 236. In the illustrated embodiment, the mixing passageway has a diameter in the range of 20-30 mils but may be larger or smaller, depending upon the particular application.

The mixing passageway 220 has a pair of inlets 220a and 220b positioned at the tee intersection 236. One inlet 220a is coupled to the passageway 222 to admit liquid precursor from the passageway 222. The other inlet 220b is coupled to the passageway 224 to admit carrier gas from the passageway 224. In the illustrated embodiment, the mixing passageway 220 has a relatively short overall length from the liquid precursor inlet 220a to a cavity inlet 262 as represented by L in Fig. 4. The short length of the mixing passageway 220 relative to the width W of the mixing passageway is believed to inhibit recombination of the particles of the liquid precursor into larger droplets as the mixed flow of carrier gas and liquid precursor flows from the tee intersection 236 to the cavity inlet 262. In the illustrated embodiment, the ratio of the mixing passageway 220 length L to its width W ranges from 2:1 to 20:1. The ratio may vary, depending upon the application.

The inlet 220b of the mixing passageway 220 is coupled to a reduced diameter portion 224a of the carrier gas passageway 224. In the illustrated embodiment, the reduced diameter portion 224a has the same width as the mixing passageway 220.

The rate of flow of carrier gas from the larger diameter portion 224b of the gas passageway 224 to the mixing passageway 220 is accelerated by a constricting nozzle portion 240 (Fig. 3) positioned prior to constricted gas passageway 224a. In the illustrated embodiment, the constricting nozzle portion 240 is hemispherically shaped to smoothly constrict the flow of gas into the reduced diameter passageway 224a and mixing passageway 220. It is believed that the constriction of the gas flow accelerates the gas flow velocity by the "Venturi effect." In the illustrated embodiment, the nozzle portion 240 reduces the diameter of the gas passageway 224 by a factor of approximately ten to one. The nozzle portion 240 prior to the mixing passageway is optional and may have a variety of other shapes including cylindrical and frusto-conical.

In a similar manner, the rate of flow of liquid precursor from the liquid passageway 222 to the mixing passageway 220 is accelerated by a constricting nozzle positioned in the liquid passageway 222 prior to the mixing passageway 220. In the illustrated embodiment, the constricting nozzle is implemented by a "zero dead volume" valve represented schematically at 244 in Fig. 3. Other types of valves may be used also. The valve 244 includes a valve member represented schematically at 246 which when seated again the valve member seat, closes the liquid passageway 222 to prevent the flow of liquid precursor to the mixing passageway 220. In the open position in which the valve member 246 is displaced from the valve seat, the flow of liquid through the valve is constricted in a manner similar to that of the gas flow to accelerate the flow of liquid precursor into the mixing passageway. The constriction of the flow of liquid from the liquid passageway 222, through the open valve 244, to the mixing passageway 220, is represented schematically as reduced diameter valve passageway 244a (Fig. 4) of the passageway 222. In the illustrated embodiment, the passageway 244a has a diameter of approximately 10 mils and the valve 244 in effect reduces the diameter of the liquid passageway 222 by approximately ten to one. The construction details of zero dead volume valves are well known to those skilled in the art and may take a variety of forms. However, it should be appreciated that, in the closed valve position, the volume of any closed passageway of the valve 244 (as represented by "dead leg" passageway 244a) between the mixing passageway 220 and the valve member 246 seated in the valve seat of valve 244, is preferably as small as practical, hence the designation "zero dead volume." Reducing the dead volume of the dead leg of the valve passageways facilitates cleaning and purging the vaporizer 12. In the illustrated embodiment, the volume of the dead leg 244a which is purged when the valve 244 is closed is less than .1 cc and is more preferably less than .001 cc (cubic centimeters).

The dimensions of the valve may vary depending upon the application. In addition, the valve is optional in some applications.

As best seen in Fig. 3, the mixture of carrier gas and liquid precursor is delivered by the mixing passageway 220 to a cavity 260 formed in the valve

body 204. In the illustrated embodiment, the mixing passageway 220 has a relatively constant diameter from the shearing tee 236 to the cavity 260 such that the mixture is delivered to the cavity 260 without substantial additional constriction. To reduce back pressure, it may be desirable in some applications to minimize the length of the reduced diameter passageways. However, it is preferred that the mixing passageway be sufficiently long to centrally direct the mixed flow of carrier gas and liquid precursor to the expansion cavity.

The cavity 260 includes a hemispherically shaped inlet portion 260a followed by a generally cylindrically shaped outlet portion 260b. hemispherically shaped Inlet portion 260a defines the cavity inlet 262 recessed into the cavity wall and fluidically connected to the end of the mixing passageway 220. In the illustrated embodiment, the cavity 260 lacks an injection tip or other inlet member extending into the cavity. At the opposite end of the cavity 260, the cylindrical outlet portion 260b defines a cavity outlet 264 having an inner diameter substantially larger than that of the cavity inlet 262. As shown in Fig. 3, the diameter of the cavity 260 increases monotonically in the hemispherically shaped portion 260a. As a consequence, the mixture of carrier gas and liquid precursor exiting the mixing passageway 220 at the cavity inlet 262, rapidly expands as it passes through the hemispherically shaped inlet portion 260a and is not constricted by the hemispherically shaped inlet portion It is believed that it is this rapid expansion of the mixture flow which 260a. facilitates dispersing the liquid precursor into an aerosol-like flow of very tiny particles borne by the flow of rapidly expanding carrier gas.

In the illustrated embodiment, the inner diameter of the cavity 260 remains substantially constant in the cylindrical outlet portion 260b. The outlet portion 260b is approximately 1/4 to ½ in diameter in the illustrated embodimen. The cavity 260 of the atomizer stage may have sizes and shapes other than the hemispherical and cylindrical shapes shown and described. For example, frusto-conical cavities may also be used, depending upon the application. However, constrictions in the cavity may cause an increase in the deposition of materials onto the walls of the cavity.

As best seen in Fig. 2, the vaporizer chamber 202 of the vaporizer 12 includes a housing 270 which defines a generally cylindrical vaporizer chamber interior 272. The aerosol-like dispersion of liquid precursor and carrier gas is delivered by the atomizer outlet 264 to a central inlet 274 defined by the housing 270 of the vaporizer chamber 202. The valve body 204 of the atomizer stage 200 is secured to the housing 270 of the vaporizer chamber 200 with the outlet of the atomizer 200 aligned with the inlet 274 of the vaporizer chamber 202. The coupling between the atomizer 200 and the vaporizer chamber 202 is sealed with suitable seals 276 (Fig. 3).

In the illustrated embodiment, the vaporizer chamber inlet 274 includes a generally cylindrical portion 274a (Fig. 3) having the same inner diameter as the cylindrical portion 260b of atomizer cavity outlet 264, followed by a frusto-conically shaped expanding nozzle portion 274b. Disposed within the chamber interior 272 and facing the vaporizer chamber inlet 274 is a hot plate 280 which is heated to a temperature sufficient to vaporize the particles of liquid precursor borne by the carrier gas to the hot plate 280.

In the illustrated embodiment, the inner diameter of the vaporizer chamber inlet 274 remains substantially constant in the cylindrical portion 274a and expands in a linear monotonic fashion in the frusto-conical portion 274b. The inlet 274 of the vaporizer chamber 202 may have shapes other than the cylindrical and frusto-conical shapes shown and described. For example, hemispherically shaped inlets may also be used, depending upon the application. However, constrictions in the inlet may cause an increase in the deposition of materials onto the walls of the inlet.

As best seen in Fig. 5, the hot plate 280 is disposed within the vaporizer chamber interior 272 and has an annular-shaped outer zone 280a which defines a plurality of passageways 282 disposed around the outer zone 280a. Each hot plate passageway 282 passes through the hot plate 280 to permit vaporized material to pass through the hot plate 280 and through an opening 284 (Fig. 2) in the lid 19 of the processing chamber 18 to the interior 286 of the processing chamber 18. The size and number of the passageways 282 may vary, depending upon the application. In the illustrated embodiment, it is

preferred for the passageways to be of a sufficiently large size and number so as to reduce or eliminate any substantial pressure drop as the vapor passes through the hot plate.

A line of sight as indicated by the line 290 (Fig. 2) along the sides of the frusto-conical portion 274b intersects a central disk-shaped zone 280b on the upper surface of the hot plate 280. As a consequence, the sides of the frusto-conical portion 274b of the vaportzer chamber inlet 274 direct a majority of the dispersed liquid precursor material onto the central zone 280b of the hot plate 280 to be vaporized. Other angles may be selected, depending upon the application.

As shown in Figs. 2 and 5, the central zone 280b of the hot plate 280 has a plurality of concentric grooves 288 which receive droplets of liquid precursor from the atomizer stage 200 and vaporize the droplets into a vapor. The grooves increase the effective surface of the hot plate for transferring heat energy to the droplets to vaporize the droplets. In addition, the grooves collect droplets which do not immediately vaporize until the droplets receive sufficient energy to vaporize. The vaporized material passes through the passages 282 of the hot plate and through the IId opening 284 to the interior of the deposition chamber 18 as indicated by the flow arrow 289.

In the illustrated embodiment, the grooves 288 of the hot plate 280 have a width in the range of 1/16 to 1/8 inch and a depth in the range of 1/4 to ½ inch. The dimensions may vary, depending upon the application. It is preferred that the grooves be sized to maintain good heat conduction to inhibit excessive cooling of the hot plate top surface. In addition, the size of the grooves can affect fabrication cost and cleaning efficiency.

The vaportzer 12 including the valve body 204, chamber housing 270. and the hot plate 280, is heated by a heating jacket 292 which encloses the exterior of the vaporizer chamber housing 270 and the exterior of the hot plate outer zone 280a. The components of the vaporizer 12 in the illustrated embodiment including the valve body 204, vaporizer chamber housing 270, and hot plate 280 are fabricated from aluminum. It should be appreciated that other materials may be used including other high heat conductive materials. The

temperature of the components of the atomizer stage 200 and the vaporizer chamber including the hot plate 280 which may come into contact with the liquid precursor or vapor are controlled in the illustrated embodiment. temperatures are preferably sufficiently high to facilitate vaporization of the liquid precursor and sufficiently low to avoid degradation of the chemicals. In the illustrated embodiment in which the liquid precursor is Cupraselect®, a temperature range for these components of 70-75°C is preferred. The temperature range may of course vary, depending upon the application. Alternative to the heating jacket, the heating may accomplished by any known and accepted means for chamber component heating such as, but not limited to, fluid exchange with fluid remotely heated, resistive heating elements contained in or upon the hot plate 280, chamber housing 270 or valve body 204, and heat lamps (not shown) within the chamber or the like. If the hot plate is heated by heat applied to or in the outer zone 280a of the hot plate, it is preferred that the hot plate passageways 282 leave sufficient material of the outer zone 280a between adjacent passageways to permit heat to be adequately conducted to the interior hot plate zone 280b.

The vaporizer chamber housing 270 is mounted on the hot plate outer zone 280b which in turn is mounted on the deposition chamber lid 19 aligned with the opening 284 in the lid 19. The coupling between the vaporizer hot plate 280 and the deposition chamber lid 19 is sealed with sulfable seals 300 (Fig. 2) as is the coupling between the vaporizer housing 270 and the hot plate 280. The deposition chamber 18 is defined by sidewalls 302, floor 304 and lid 19. The lid 19 incorporates a showerhead 308 having a plurality of orifices 310 therein to distribute the vapor for deposition. The deposition chamber 18 further contains a heated susceptor 312 for retaining a substrate 316 such as a semiconductor wafer onto which it is desirable to deposit copper. The susceptor 312 is fabricated from a durable metallic material such as aluminum or a ceramic such as aluminum nitride or boron nitride. The susceptor 312 also functions as a heater or heat sink and contains additional components to heat or draw heat from the wafer 316. For example, the susceptor 312 can be provided with one or more resistive heater coils 313 which are connected to a

power source. The power source provides a current flow through the coil 313 which generates heat within the substrate support 312 which is then conducted to the wafer 316. An annular plate 314 circumscribes the chamber walls 302 and provides support for a cover ring 318. Copper is deposited onto the substrate 316 by CVD when a vaporized precursor from the vaporizer 12 contacts the heated wafer. Cover ring 318 provides protection to peripheral portions of the substrate 316 and lower chamber regions upon which deposition is undesirable. A pressure control unit 342, (e.g., a vacuum pump), is coupled to the process chamber 18 via a valve 338 (e.g., a throttle valve) to control the chamber pressure.

The showerhead of the deposition chamber is optional and may be any of In addition the showerhead may be known conventional showerheads. constructed as described in the aforementioned copending application. As described therein, the showerhead 308 is fabricated to serve not only as a distribution plate for the vaporized precursor and carrier materials, but also as a secondary "hot plate" to catch and revaporize excess process material. The showerhead 308 performs this function by way of a plurality of optional concave segments 326 formed on an upper surface of the showerhead 308 and an optional shadow plate 324 disposed above the showerhead 308. A flow of completely vaporized process material 289 passes from the vaporizer 12 and into the chamber 18. A flow 343 continues through a plurality of orifices 344 provided in the shadow plate 324 and through the plurality of orifices 310 in the The shadow plate orifices 344 are offset showerhead 308. showerhead orifices 310 to reduce liquid precursor contamination. Specifically, a flow 345 of an incompletely vaporized (liquid) material from the vaporizer 12 is caught by one of the concave portions 326 on the top of the showerhead 308. The showerhead 308 and shadow plate 324 are heated to approximately 65°C which is a temperature suitable for vaporization of the liquid precursor material (i.e., Cupraselect®). The heating is accomplished by any known and accepted means for chamber component heating such as, but not limited to, fluid exchange with fluid remotely heated, resistive heating elements contained in or upon the showerhead 308 and/or shadow plate 324, heat lamps within the

chamber 18 or the like. As such, the liquid material vaporizes and follows a path 347 through one of the plurality of orifices 310 in the showerhead 308. The flow of incompletely vaporized material can also occur along path 350, become vaporized on the shadow plate 324 and continue as a vaporized flow along path 352. It is believed that the showerhead 308 and shadow plate 324 prevent the flow of liquid material to the wafer surface by capturing and secondarily vaporizing such liquid.

Various components described above such as the hot plate 280, the housing 270 or the valve body 200 may each be fabricated as monolithic or one -piece structures. Alternatively, these components may be assembled from subcomponents, depending upon the particular application.

The above-described apparatus and process can be performed in a system that is controlled by a processor based control system 17 (Fig. 1). Fig. 8 shows a block diagram of a deposition system 10, such as that depicted in Fig. 1, having such a control system 17 that can be employed in such a capacity. The control system 17 includes a processor unit 802, a memory 804, a mass storage device 806, an input control unit 808, and a display unit 810 which are all coupled to a control system bus 812.

The processor unit 802 forms a general purpose computer that becomes a specific purpose computer when executing programs such as a program for implementing the CVD of copper of the illustrated embodiment. Although this embodiment is described herein as being implemented in software and executed upon a general purpose computer, those skilled in the art will realize that the present invention could be operated using hardware such as an application specific integrated circuit ASIC or other hardware circuitry. As such, the control aspects of the embodiments of the present inventions should be understood as being able to be implemented, in whole or in part, in software, hardware or both.

The processor unit 802 is either a microprocessor or other engine that is capable of executing instructions stored in a memory. The memory 804 can be comprised of a hard disk drive, random access memory ("RAM"), read only memory ("ROM"), a combination of RAM and ROM, or another processor

readable storage medium. The memory 804 contains instructions that the processor unit 802 executes to facilitate the performance of the deposition system 10. The instructions in the memory 804 are in the form of program code. The program code may conform to any one of a number of different programming languages. For example, the program code can be written in C+, C++, BASIC, Pascal, or a number of other languages.

The mass storage device 806 stores data and instructions and retrieves data and program code instructions from a processor readable storage medium, such as a magnetic disk or magnetic tape. For example, the mass storage device 806 can be a hard disk drive, floppy disk drive, tape drive, or optical disk drive. The mass storage device 806 stores and retrieves the instructions in response to directions that it receives from the processor unit 802. Data and program code instructions that are stored and retrieved by the mass storage device 806 are employed by the processor unit 802 for operating the deposition system 90. The data and program code instructions are first retrieved by the mass storage device 806 from a medium and then transferred to the memory 804 for use by the processor unit 802.

The display unit 810 provides information to a chamber operator in the form of graphical displays and alphanumeric characters under control of the processor unit 802. The input control unit 808 couples a data input device, such as a keyboard, mouse, or light pen, to the processor unit 802 to provide for the receipt of a chamber operator's inputs.

The control system bus 812 provides for the transfer of data and control signals between all of the devices that are coupled to the control system bus 812. Although the control system bus is displayed as a single bus that directly connects the devices in the processor unit 802, the control system bus 812 can also be a coffection of busses. For example, the display unit 810, input control unit 808 and mass storage device 806 can be coupled to an input-output peripheral bus, while the processor unit 802 and memory 804 are coupled to a local processor bus. The local processor bus and input-output peripheral bus are coupled together to form the control system bus 812.

The control system 17 is coupled to the elements of the deposition system 10, employed in copper CVD in accordance with the illustrated embodiment. Each of these elements is coupled to the control system bus 812 to facilitate communication between the control system 17 and the elements. These elements include the following: a plurality of valves 814 (such as valves 13 and 15 of Fig. 1), the heating elements (such as the heating element 113 and heating jacket 292 of Fig. 2), the pressure control unit 342, the flow controllers (such as the flow controllers 14 and 38 of Fig. 1), vaporizer 12 (including the valve 244 of Fig. 3), and a pressure source controller (such as pressure source 24 of Fig. 1). The control system 17 provides signals to the chamber elements that cause these elements to perform operations for forming a layer of copper in the subject apparatus.

In operation, the processor unit 802 directs the operation of the chamber elements in response to the program code instructions that it retrieves from the memory 804. For example, once a wafer is placed in the processing chamber 100, the processor unit 802 executes instructions retrieved from the memory 804 such as activating the heating element 313, controlling valves 814 to produce the desired flow rate of precursor and carrier materials, move susceptor 312 into position for CVD and the like. The execution of these instructions results in the elements of the deposition system 10 being operated to deposit a layer of material on a substrate.

The novel deposition system described above may provide for an improved CVD operation by more completely and uniformly dispersing and vaporizing a precursor material in a chamber. Additionally, various features of the deposition system may include a reduction in the likelihood of clogging or excessive and undesirable plating that potentially creates particles in the chamber and/or premature failure or excessive maintenance of system components.

It should be understood that the preceding is merely a description of some embodiments of the present inventions and that numerous changes to the disclosed embodiments can be made in accordance with the disclosure herein without departing from the spirit or scope of the inventions. The

preceding description, therefore is not meant to limit the scope of the inventions. Rather, the scope of the inventions are to be determined only by the appended claims and their equivalents.

#### **CLAIMS**

## What is claimed is:

 Apparatus for use with a source of carrier gas and a source of liquid precursor for performing chemical vapor deposition, comprising:

a deposition chamber having a lid; and

a vaporizer carried by said lid, said vaporizer comprising a body defining a cavity having an outlet and an inlet wherein said outlet is larger than said inlet, said body further defining a first passageway coupled to said inlet and having a width W and a length L and adapted to carry a mixed flow of carrier gas and a liquid precursor to said cavity inlet, wherein the ratio of said length L to said width W of said first passageway to said cavity inlet does not exceed 20:1 and wherein said liquid precursor is dispersed by said carrier gas expanding through said cavity.

- The apparatus of claim 1 wherein the ratio of said length L to said width
   W of said first passageway is at least 2:1.
- 3. The apparatus of claim 1 wherein the length of sald first passageway is less than 100 mils.
- 4. The apparatus of claim 1 wherein the width of said first passageway is less than 30 mils.
- 5. The apparatus of claim 1 wherein said cavity inlet is recessed.
- 6. The apparatus of claim 1 wherein said body further comprises a second passageway adapted to carry a flow of liquid precursor, and a valve disposed in said second passageway, said valve having respective open

and closed positions and being adapted to permit a flow of liquid precursor through said second passageway to said first passageway when in said open position.

- 7. The apparatus of claim 1 wherein said first passageway has a carrier gas inlet and a liquid precursor inlet spaced from said cavity inlet by said first passageway length L, and wherein said body further comprises a second passage way adapted to carry a flow of liquid precursor and coupled to said first passageway liquid precursor inlet, and a third passageway coupled to said first passageway carrier gas inlet and adapted to carry a flow of carrier gas to said first passageway, wherein said first passageway carries said mixed flow of both said liquid precursor and said carrier gas over said length L to said cavity inlet.
- 8. The apparatus of claim 1 wherein sald chamber has a showerhead adapted to distribute vaporized material, and a hot plate disposed between said showerhead and said cavity outlet and adapted to vaporize dispersed liquid precursor into vaporized material prior to distribution by said showerhead.
- 9. The apparatus of claim 7 wherein said second passageway is coupled to said first passage way at an angle so that the flow of carrier gas from said third passageway through said first passageway mixes said flow of liquid precursor from said second passageway with said carrier gas flowing in said first passageway.
- The apparatus of claim 9 wherein said second passageway is orthogonally coupled to said first passage.

- 11. The apparatus of claim 7 wherein said first passageway has a first flow cross-sectional area and said second passageway has a second flow cross-sectional area smaller than said first flow cross-sectional area.
- 12. The apparatus of claim 7 wherein said first passageway has a first flow cross-sectional area and said third passageway has a third flow cross-sectional area larger than said first flow cross-sectional area.
- 13. The apparatus of claim 6 wherein said valve is a zero dead volume valve.
- 14. The apparatus of claim 6 wherein said second passageway defines a dead leg portion between said valve and said first passageway when said valve is in said closed position and wherein said dead leg portion has a volume of .1 cc or less.
- 15. The apparatus of claim 14 wherein said dead leg portion has a volume of of .001 cc or less.
- 16. The apparatus of claim 1 wherein said cavity has a flow cross-sectional area which increases monotonically from said inlet to said outlet.
- 17. The apparatus of claim 1 wherein said body has a hemispherically shaped wall positioned to define a hemispherically shaped portion of said cavity.
- 18. The apparatus of claim 1 wherein said body has a cylindrically shaped wall positioned to define a cylindrically shaped portion of said cavity.
- 19. The apparatus of claim 1 wherein said body has a frusto-conically shaped wall positioned to define a frusto-conically shaped portion of said cavity.

- 20. The apparatus of claim 16 wherein sald cavity is nozzle shaped.
- The apparatus of claim 8 wherein said hot plate has a surface facing said cavity outlet and defines a plurality of grooves.
- 22. The apparatus of claim 21 wherein said grooves of said hot plate are concentric.
- 23. The apparatus of claim 21 wherein said grooves of said hot plate have a width in the range of 1/16 to 1/8 inch.
- 24. The apparatus of claim 21 wherein said grooves of said hot plate have a depth in the range of 1/4 to ½ Inch.
- 25. A vaporizer for use with a source of carrier gas, a source of liquid precursor and a deposition chamber for performing chemical vapor deposition, comprising:

a body defining a cavity having an outlet and an inlet, said body further defining a first passageway coupled to sald cavity inlet and adapted to carry a flow of carrier gas and a liquid precursor to said cavity inlet, said first passageway having a liquid inlet, and defining a width W and a length L between said liquid inlet and said cavity inlet, said body further defining a second passageway coupled to said first passageway liquid Inlet and adapted to carry a flow of liquid precursor to said first passageway and adapted to carry a flow of carrier gas to said first passageway wherein said flows of said liquid precursor and said carrier gas are mixed in said first passageway between said liquid inlet and said cavity inlet and the ratio of said length L to said width W of said first passageway between said liquid inlet and sace 20:1, and

- wherein said cavity is shaped to permit said carrier gas to expand through said cavity to disperse said liquid precursor.
- 26. The vaporizer of claim 25 wherein the ratio of said length L to said width W of said first passageway is at least 2:1.
- 27. The vaporizer of claim 25 wherein the length of said first passageway is less than 100 mils.
- 28. The vaporizer of claim 25 wherein the width of said first passageway is less than 30 mils.
- 29. The vaporizer of claim 25 wherein said cavity inlet is recessed.
- 30. The vaporizer of claim 25 wherein said body further comprises a valve disposed in said second passageway, said valve having respective open and closed positions and being adapted to permit a flow of liquid precursor through said second passageway to said first passageway when in said open position.
- 31. The vaporizer of claim 30 wherein said valve is a zero dead volume valve.
- 32. The vaporizer of claim 30 wherein said second passageway defines a dead leg portion between said valve and said first passageway when said valve is in said closed position and wherein said dead leg portion has a volume of .1 cc or less.
- 33. The vaporizer of claim 32 wherein said dead leg portion has a volume of of .001 cc or less.

- 34. The vaporizer of claim 25 further comprising a hot plate facing said cavity outlet and adapted to vaporize dispersed liquid precursor into vaporized material.
- 35. The vaporizer of claim 25 wherein said second passageway is coupled to said first passage way at an angle so that the flow of carrier gas from said third passageway through said first passageway mixes said flow of liquid precursor from said second passageway with said carrier gas flowing in said first passageway.
- 36. The vaporizer of claim 25 wherein said first passageway has a first flow cross-sectional area and said second passageway has a second flow cross-sectional area smaller than said first flow cross-sectional area.
- 37. The vaporizer of claim 25 wherein said first passageway has a first flow cross-sectional area and said third passageway has a flow cross-sectional area larger than said first flow cross-sectional area.
- 38. The vaporizer of claim 25 wherein said cavity has a flow cross-sectional area which increases monotonically from said cavity inlet to said cavity outlet.
- 39. The vaporizer of claim 34 wherein said hot plate has a surface facing said cavity outlet and defines a plurality of grooves.
- 40. The vaporizer of claim 39 wherein said grooves of said hot plate are concentric.
- 41. The vaporizer of claim 39 wherein said grooves of said hot plate have a width in the range of 1/16 to 1/8 inch.

- 42. The vaporizer of claim 39 wherein said grooves of said hot plate have a depth in the range of 1/4 to ½ inch.
- 43. An apparatus for use with a source of carrier gas and a source of liquid precursor for performing chemical vapor deposition, comprising:
  - a deposition chamber having a lid; and

a vaporizer carried by said lid, said vaporizer comprising an aluminum body defining a nozzlę-shaped cavity having an outlet and a recessed inlet wherein said outlet is larger than said inlet and said cavity outlet has a width in excess of 1/4 inch, said body further defining a first passageway coupled to said inlet and having a width W and a length L and adapted to carry a mixed flow of carrier gas and a liquid precursor to said cavity inlet, wherein the length L of said first passageway is less than 100 mils and the width W of said first passageway is less than 30 mils and the ratio of said length L to said width W of said first passageway to said cavity inlet is within a range of 2:1 to 20:1 and wherein sald first passageway has a carrier gas Inlet and a liquid precursor inlet spaced from said cavity inlet by said first passageway length L, and wherein said body further comprises a second passage way adapted to carry a flow of liquid precursor and coupled to said first passageway liquid precursor inlet, and a third passageway coupled to said first passageway carrier gas inlet and adapted to carry a flow of carrier gas to said first passageway, wherein said first passageway carries said mixed flow of both said liquid precursor and said carrier gas over said length L to said cavity inlet, wherein sald liquid precursor is dispersed by said carrier gas expanding through said cavity, said vaporizer further comprising a valve disposed in said second passageway, said valve having respective open and closed positions and being adapted to permit a flow of liquid precursor through said second passageway to said first passageway when in said open position, wherein said second passageway defines a dead leg portion between

-26-

said valve and said first passage way when said valve is in said closed position and wherein said dead leg portion has a volume of .1 cc or less;

wherein said chamber has a showerhead adapted to distribute vaporized material, and wherein said vaporizer further has an aluminum hot plate disposed between said showerhead and said cavity outlet and adapted to vaporize dispersed liquid precursor into vaporized material prior to distribution by said showerhead, wherein said hot plate has a surface facing said cavity outlet and defines a plurality of concentric grooves.

44. A method for performing chemical vapor deposition comprising:

combining a flow of carrier gas and liquid precursor in a first mixing passageway to a cavity inlet of a body of a vaporizer carried by a lid of a chemical vapor deposition chamber, wherein the length to width ratio of said first mixing passageway does not exceed 20:1;

expanding said combined flow of carrier gas and liquid precursor flowing from said cavity inlet to a cavity outlet in said body, wherein said cavity outlet is larger than said inlet so that liquid precursor is dispersed by said carrier gas expanding through said cavity; and

vaporizing said dispersed liquid precursor to produce a vapor; and depositing said vapor on a substrate in said deposition chamber.

45. A method for vaporizing a liquid for use in a chemical vapor deposition, comprising:

combining a flow of carrier gas and liquid copper compound precursor in a first mixing passageway to a cavity inlet of a body, wherein the length to width ratio of said first mixing passageway does not exceed 20:1:

expanding said combined flow of carrier gas and liquid precursor flowing from said cavity inlet to a cavity outlet in said body, wherein said cavity outlet is larger than said inlet so that liquid precursor is dispersed by said carrier gas expanding through said cavity; and

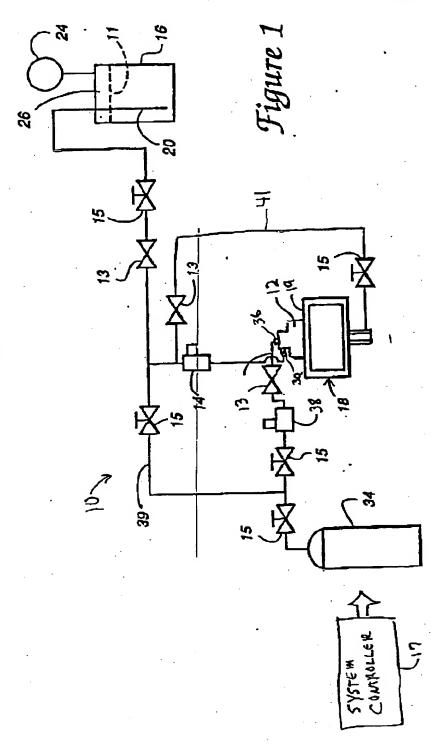
27-

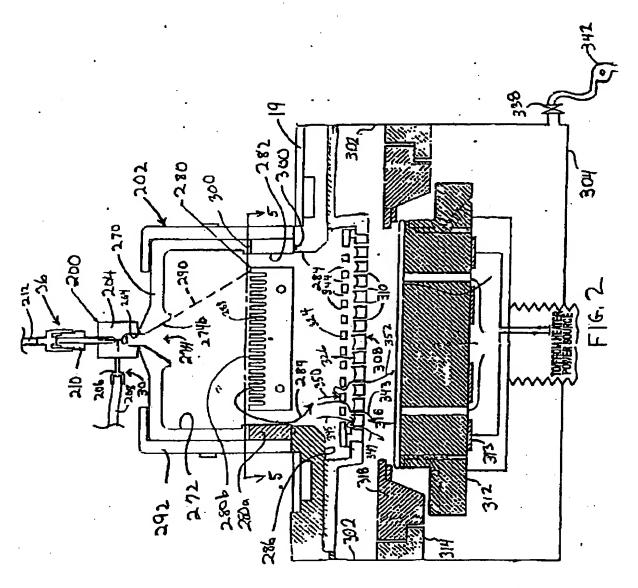
vaportzing said dispersed liquid precursor to produce a vapor.

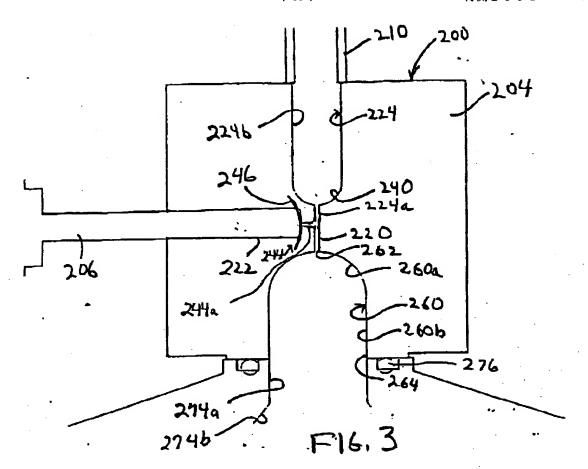
#### 46. The method of claim 45 further comprising:

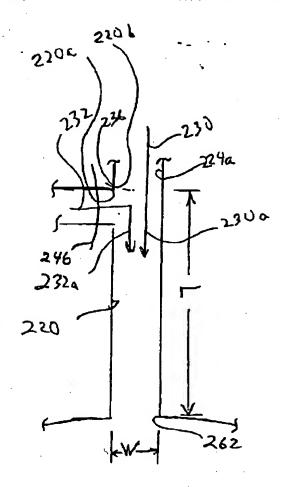
closing a valve to terminate a flow of liquid precursor to said first passageway upon completion of production of said vapor, and

purging a dead leg passageway between said closed valve and said first passageway, said valve being spaced sufficiently close to said first passageway such that said dead leg has a volume of .1 cc or less.









F16.4

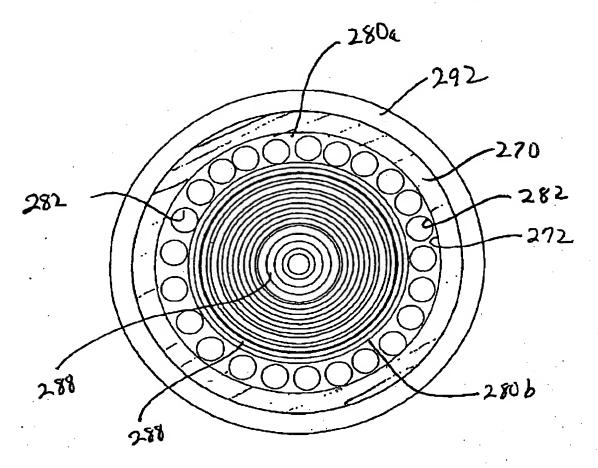
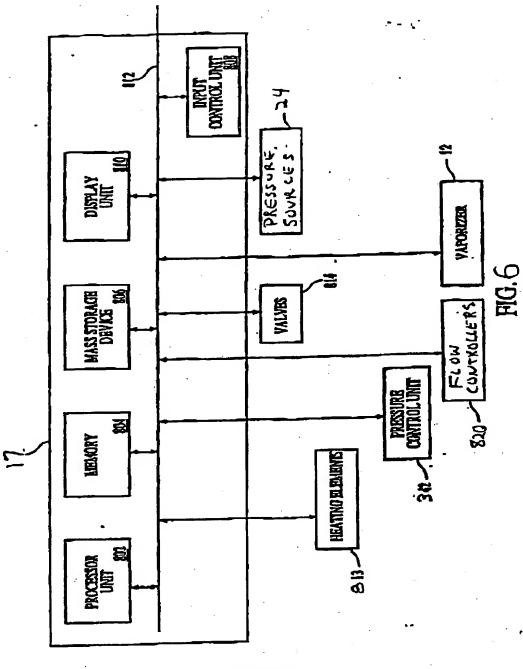


FIG. 5



## <u>ABSTRACT</u>

A deposition system for performing chemical vapor deposition comprising deposition chamber and a vaporizer coupled to said chamber. In one aspect, the vaporizer has a relatively short mixing passageway to mix a carrier gas with a liquid precursor to produce a fine aerosol-like dispersion of liquid precursor which is vaporized by a hot plate.

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY